

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE
COMPOSTOS FOSFATO E FLUORETOS MICRO E
NANOESTRUTURADOS

Adriano Borges Andrade

São Cristóvão – SE

Julho 2016

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE
COMPOSTOS FOSFATO E FLUORETOS MICRO E
NANOESTRUTURADOS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Física da Universidade
Federal de Sergipe, como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

São Cristóvão – SE

Julho 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

***“Síntese, caracterização estrutural e óptica de
compostos fosfatos e fluoretos micro e
nanoestruturados”***

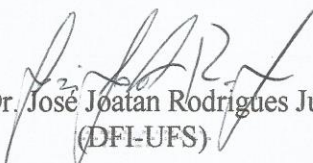
por

Adriano Borges Andrade

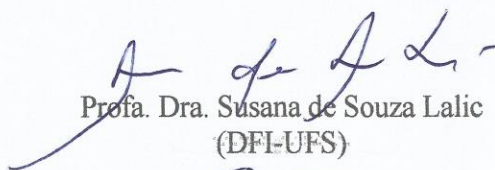
Tese de doutorado **APROVADA** em sessão pública no dia vinte e seis de julho do ano dois mil e dezesseis perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



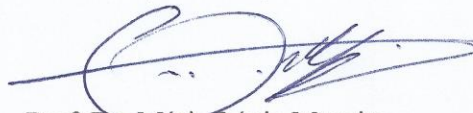
Prof. Dr. Mário Ernesto Grolodo Valerio
(DFI-UFS)



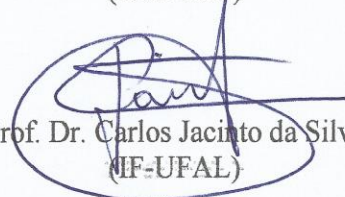
Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
(DFI-UFS)



Prof. Dra. Susana de Souza Lalic
(DFI-UFS)



Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira
(IFM-UEFS)



Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva
(IF-UFAL)

Dedico este trabalho aos meus pais, Erivaldo (em memória) e Rosivalda, a minha irmã Fernanda e a minha noiva Priscila.

Sumário

Agradecimentos	vii
Publicações no período	viii
Resumo	x
Abstract	xi
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvii
1. Introdução	18
1.1 Considerações iniciais	18
1.2 Objetivos	19
1.3 Organização do texto	20
2. Revisão bibliográfica	21
2.1 Materiais fosfatos	21
2.2 Metodo Sol-gel assistido por PVA	22
2.3 Materiais fluoretos	22
2.4 Uso de microondas no sistema hidrotermal	25
2.5 Modelo de bandas em sólidos cristalinos	27
2.6 Defeitos em sólidos	28
2.7 Espectroscopia de fotoluminescência	30
2.8 Termoluminescência	31
2.9 Luminescência opticamente estimulada	35
3. Materiais e métodos	39
3.1 Produção das amostras	39
3.2 Difratometria de raios X	42
3.2.1 Método de refinamento Rietveld	44
3.2.2 Método de Williamson-Hall	46
3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	48

3.4 Microscopia eletrônica de varredura	49
3.5 Espectroscopia de fotoluminescência	51
3.5.1 Ultravioleta e visível	51
3.5.2 Ultravioleta de vácuo	53
3.6 Termoluminescência e luminescência opticamente estimulada	54
4. Resultados e Discussões	57
4.1 O Fosfato de lítio e lantânio ($\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$)	58
4.1.1 Difratomia de Raios X e Refinamento Rietveld	58
4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	59
4.1.3 Espectroscopia e fotoluminescência	61
4.2 O Fluoreto de Bário (BaF_2)	62
4.2.1 Difratomia de Raios X e Refinamento Rietveld	63
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	68
4.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	71
4.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência	74
4.3 O Fluoreto de Lítio e Ítrio (LiYF_4)	77
4.3.1 Difratomia de Raios X e Refinamento Rietveld	77
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	79
4.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	82
4.3.4 Espectroscopia de fotoluminescência	84
4.4 O Fluoreto de Potássio e Magnésio (KMgF_3)	88
4.4.1 Difratomia de Raios X e Refinamento Rietveld	88
4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	91
4.4.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	92
4.4.4 Espectroscopia de fotoluminescência	95
4.4.5 Luminescência termicamente e opticamente estimuladas	98
5. Conclusões e Perspectivas	103
Referências bibliográficas	107

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me guiado e por ter me dado força e sabedoria quando eu mais precisei.

Ao meu orientador Prof. Dr. Mário E. G. Valerio, por ter confiado e acreditado em mim, pela orientação competente, paciência e amizade, o meu muito obrigado.

À minha querida mãe e minha irmã por todo amor e companheirismo em todos os momentos, ao meu pai Erivaldo (em memória), muito obrigado por tudo, sem vocês eu não teria chegado até aqui.

À minha noiva Priscila, companheira e amiga. Que soube me confortar nos momentos mais difíceis desta caminhada, a você o meu muito obrigado.

Aos professores e técnicos do Departamento de Física da UFS, que contribuíram de várias formas para o meu desenvolvimento acadêmico, muito obrigado.

Ao professor Dr. Eduardo G. Yukihara que me orientou durante o período de doutorado sanduíche nos Estados Unidos, obrigado. Agradeço também ao professor Dr. Marcos Rezende pela amizade, colaboração e valiosas discussões.

Aos colegas ainda aos amigos Benjamim, Bruno, Claudiane, Karol, Giordano, Manassés, Marluce, Fernanda Fabian, Thiago Targino, Thiago Xavier, David, Jerre, Tarsila e Yuri o meu muito obrigado pelo carinho e amizade durante todo esse tempo.

À Universidade Federal de Sergipe e ao Programa de Pós-Graduação em Física, pela oportunidade, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e a Oklahoma State University pela infraestrutura dos laboratórios e a CAPES pelo apoio financeiro.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Publicações no período

Artigos relacionados à tese.

ANDRADE, A. B.; VALERIO, M. E.G. Structural and optical properties of the nanopowder of the Eu^{3+} doped $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ produced by sol gel route. *Radiation Measurements*, v. 71, p. 55-60, 2014

ANDRADE, A. B.; VALERIO, M. E.G.; YUKIHARA, E. G.; Thermoluminescence and Optically Stimulated Luminescence properties in undoped and Eu^{2+} and Ce^{3+} doped KMgF_3 produced by a hydrothermal microwave method, (*Em revisão*)

ANDRADE, A. B.; FERREIRA, N. S.; VALERIO, M. E.G.; Particle-size-induced abnormal structural and optical properties in BaF_2 nanoparticles, (*submetido – RSC Advances 2016*)

ANDRADE, A. B.; VALERIO, M. E.G.; VUV-vis photoluminescence properties of $\text{LiY}_{1-x}\text{F}_4$ ($\text{X}=\text{Eu, Tb, Ce and Dy}$) produced by a hydrothermal microwave method., (*Em preparação*)

Artigos relacionados a outros trabalhos.

HORA, D.A.; **ANDRADE, A.B.;** FERREIRA, N.S; TEIXEIRA, V.C.; REZENDE, M.V. DOS S. X-ray excited optical luminescence of Eu-doped YAG nanophosphors produced via glucose sol-gel route. *Ceramics International*, v. 42, p. 10516, 2016.

REZENDE, M. V. dos S.; MONTES, P. J. R.; **ANDRADE, A. B.;** MACEDO, Z. S.; VALERIO, M. E. G., Mechanism of X-ray excited optical luminescence (XEOL) in Europium doped BaAl_2O_4 phosphor. *PCCP. Physical Chemistry Chemical Physics* (Print), v. 18, p. 17646, 2016.

ANDRADE, A. B.; DE MELLO, A. C. S.; REZENDE, M. V. dos S.; BALDOCHI, S. L.; VALERIO, M. E. G., Luminescent mechanism studies on $\text{BaY}_2\text{F}_8\text{:Pr}$ by XEOL and VUV-VIS analysis, (*submetido optical materials 2016*)

YUKIHARA, E. G.; **ANDRADE, A. B.;** ELLER, S. BeO Optically Stimulated Luminescence Dosimetry Using Automated Research Readers. *Radiation Measurements*, v. 94, p. 27, 2016

ANDRADE, A. B.; de MELLO, A. C. S.; REZENDE, M. V. dos S.; BALDOCHI, S. L.; VALERIO, M. E. G.. Optical properties of Pr-doped BaY₂F₈. *Journal of Applied Physics*, v. **116**, p. 053521, 2014

REZENDE, M. V. dos S.; **ANDRADE, A. B.**; VALERIO, M. E. G.; MONTES, P. J. R. The effect of the host composition on the lifetime decay properties of barium/strontium aluminates compounds. *Journal of Applied Physics*, v. **115**, p. 103510, 2014

de MELLO, A. C.S. ; **ANDRADE, A. B.** ; NAKAMURA, G. H.G. ; BALDOCHI, S. L. ; VALERIO, M. E.G. . Luminescence properties of Er³⁺ and Tm³⁺ doped BaY₂F₈. *Journal of Luminescence* v. **138**, p. 19-24, 2013

Resumo

Neste trabalho foram estudadas propriedades estruturais, químicas e ópticas de micro e nanopartículas de compostos fosfato e fluoretos. Os materiais estudados foram: fosfato de lítio e lantânio ($\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$) não dopado e dopado com 2 mol% de európio; fluoretos de bário (BaF_2), lítio e ítrio (LiYF_4) e ainda o fluoreto de potássio e magnésio (KMgF_3), sendo estes dois últimos não dopados e também dopados com 4 mol% de európio, térbio, cério e disprósio. Para o $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, o método de síntese utilizado foi a rota sol-gel. Os resultados de difração de raios X (DRX) e refinamento Rietveld confirmaram a formação da fase cristalina correspondente. A morfologia e o tamanho de partícula foram estudados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as análises mostraram a formação predominante de nanopartículas desaglomeradas e também a formação de pequenas regiões com aglomerados isolados. Através dos espectros de excitação e emissão, foi possível determinar características ópticas do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, tais como, a banda de transferência de carga e também o *bandgap*. Para os compostos fluoretos, o método de síntese utilizado foi o hidrotermal assistido por microondas. Os estudos através da difração de raios X confirmaram a formação das fases cristalinas das amostras. O uso do método de refinamento Rietveld na amostra de BaF_2 mostrou que a rede cristalina apresenta um alto grau de microdeformação, que foi investigado através do formalismo de Williamson-Hall. Imagens de microscopia eletrônica de varredura também foram utilizadas para estudo de morfologia e tamanho de partícula, revelando a formação de nanopartículas para o BaF_2 e o KMgF_3 e micropartículas para o LiYF_4 . As propriedades químicas dos fluoretos foram investigadas através da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), em que a concentração de impurezas de oxigênio na matriz dos fluoretos foi determinada e discutida em termos da criação de defeitos do tipo centros de cor. As transições eletrônicas dos íons dopantes e da matriz cristalina dos fluoretos foi estudada através da espectroscopia de excitação e emissão fotoluminescente. A absorção fundamental associada ao *band gap* foi estimada em 10,5 eV para o BaF_2 , 11,1 eV para o LiYF_4 e 12,1 eV para o KMgF_3 . Um estudo dos defeitos associados a incorporação de íons terras raras e impurezas de oxigênio no KMgF_3 foi realizado através das técnicas de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE).

Abstract

The present work is focused on the structural, chemical and optical properties of phosphate and fluorides micro and nanoparticles. The phosphate material was the lanthanum lithium phosphate ($\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$), undoped and doped with 2mol% of europium. The fluorides were: barium fluoride (BaF_2), lithium yttrium fluoride (LiYF_4) and the potassium magnesium fluoride (KMgF_3), where the last two were doped with 4mol% of europium, terbium, cerium and dysprosium ions. For $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, the Sol-Gel route was chosen as the synthesis method. The X-ray diffraction and Rietveld refinement were used to investigate the crystalline phase present in the samples. The morphology and particles size determination were carried out by scanning electron microscopy (SEM) and the results showed two types of particles, small isolated nanoparticles and regions showing agglomerates of particles. Photoluminescence excitation and emission spectra were used to identify the charge transfer band and the optical bandgap for $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$. For fluoride materials, the synthesis method used was the hydrothermal assisted microwave route. X-ray diffraction analyses were done to confirm the crystalline phase formation. Rietveld refinement analyses in BaF_2 showed that this material samples, in nanometric form, exhibited strong strain, and this observation was investigate via Williamson-Hall formalism. Scanning electron microscopy (SEM) was also used to study the morphology and particles size distribution in the fluoride materials. SEM results showed that the BaF_2 and KMgF_3 samples were formed by nanometric particles and the LiYF_4 samples were formed by micrometric particles. Chemical properties of the fluorides materials were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) aiming the quantification of the oxygen present in the samples surface. The oxygen concentrations found were discussed in terms of the defects, like colour centres, produced in the matrix, of the fluoride materials. The electronic transitions of the dopant ions were investigated by photoluminescence spectroscopy, and in this part, the self-trapped exciton (STE), the exciton emission and the optical band gap were also estimated. The optical gap was found to be 10.5 eV for BaF_2 , 11.1 eV for LiYF_4 and 12.1 eV for KMgF_3 . Additionally, studies related to the defects present at KMgF_3 due to oxygen contaminant and dopant ions were carried out by thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL).

Lista de Figuras

Figura 2.1 –	Ilustração do campo externo oscilante sob ação na molécula de água. (a) a molécula apresenta momento de dipolo alinhado com o campo elétrico das microondas. (b) o campo elétrico inverte a direção e a molécula de água tende a se alinhar. (c) o campo elétrico inverte novamente o sentido da onda, fazendo com que a molécula de água repita esse ciclo com frequência de 2.54 GHz.....	26
Figura 2.2 –	Representação do modelo de bandas de energia separadas por um intervalo de energia (<i>gap</i>) para um sólido cristalino isolante.....	27
Figura 2.3 –	Representação esquemática dos processos que induzem a emissão TL em um sólido.....	33
Figura 2.4 –	Representação dos estágios envolvidos na luminescência opticamente estimulada. O estágio 1 representa a excitação dos elétrons e buracos livres e armadilhamento dos portadores de carga. O estágio 2 representa o estado de latência no qual os portadores de carga permanecem armadilhados. O estágio 3 representa o estímulo óptico conduzindo a recombinação do par elétron-buraco e emissão LOE.....	36
Figura 3.1 –	Exemplificação da difração de raios-X a partir da lei de Bragg.....	41
Figura 3.2 –	Diagrama exemplificando o processo de interação dos fótons com os elétrons	48
Figura 3.3 –	Fotografia do equipamento utilizado nas medidas de XPS (a), composição da instrumentação utilizada em um espectrômetro XPS (b)..	49
Figura 3.4 –	Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (a), esquema ilustrando o processo de funcionamento para a formação da imagem (b).	50
Figura 3.5 –	Espectrofluorímetro PC1 utilizado nas medidas de fotoluminescência (a), esquema de funcionamento e obtenção dos dados no espectrofluorímetro PC1 (b).....	52
Figure 3.6 –	Esquema ilustrativo da linha de luz TGM montada no LNLS.....	54
Figura 3.7 –	Modelo fenomenológico da termoluminescência. Portadores armadilhados (A), processo de excitação térmica, recombinação dos portadores e emissão TL.....	55

Figura 3.8 –	Esquema da leitora TL/LOE Risø. Adaptado de Risø National Laboratory, Dinamarca.....	56
Figura 4.1 –	Difratograma de raios X medido para as amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ não dopada e dopada com Eu^{3+}	58
Figura 4.2 –	Difratogramas experimental e o calculado através do refinamento Rietveld para o $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}_{2\%}$	59
Figura 4.3 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}_{2\%}$ (a),(b) e (c). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula (b).....	60
Figura 4.4 -	Espectro de emissão (a) e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (b) da amostra de KMgF_3 dopada com Eu^{3+}	62
Figura 4.5 –	Difratograma de raios X medido em pressão atmosférica para as amostras de BaF_2 produzidas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico e também sem tratamento hidrotérmico.....	63
Figura 4.6 –	Pico de difração do plano (200) para todas as amostras de BaF_2 . O retângulo e as flechas em destaque entre $2\theta = 41.2 - 41.8^\circ$ ilustram a posição da largura a meia altura para a amostra STH em comparação com as demais, produzidas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.....	64
Figura 4.7 –	Uso do método de refinamento Rietveld aplicado ao padrão de difração de raios X da amostra de BaF_2 STH. O <i>inset</i> mostra o arranjo da estrutura cristalina do BaF_2	65
Figura 4.8 –	Representação do W-H <i>plot</i> das diferentes amostras de BaF_2	67
Figura 4.9 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as quatro amostras de BaF_2 , STH (a), 5 min. (b), 15 min. (c) e 30 min. (d). Mostrando a evolução morfológica da forma e tamanho das nanopartículas, resultado do tempo de tratamento hidrotérmico.....	69
Figura 4.10 –	Distribuição de tamanho de partícula das nanopartículas de BaF_2 . (a) é referente à amostra STH, (b), (c) e (d) representam as amostras com tratamento hidrotérmico de 5, 15 e 30 minutos respectivamente.....	70

Figura 4.11 –	Representação gráfica dos resultados observados através do refinamento Rietveld, <i>plot</i> de Williamson-Hall e MEV. A figura mostra o comportamento sistemático dos parâmetros microestruturais em função do tempo de tratamento hidrotérmico. As linhas tracejadas não representa um ajuste, mas apenas servem de guia para os olhos.....	71
Figura 4.12 –	Espectro XPS para a amostra de BaF ₂ produzida sem tratamento hidrotérmico. Espectro de baixa resolução “ <i>survey</i> ” (a). Espectro de alta resolução para o Ba3d (b), F1s (c) e O1s (d). Os pontos em azul representam os dados observados experimentalmente, a linha em vermelho representa o melhor ajuste das curvas, a linha laranja representa a decomposição a partir do ajuste e a linha verde escuro representa a linha de base.....	72
Figura 4.13 –	Espectro de emissão das amostras de BaF ₂ produzidas sob diferentes condições de síntese e tempos de tratamento hidrotérmico. Os espectros foram normalizados para fins de comparação na posição das emissões.	74
Figura 4.14 –	Espectro de excitação na região do ultravioleta de vácuo em torno do <i>band gap</i> e energia de excitação do <i>exciton</i> (a). Derivada da intensidade do espectro PL em função da energia de excitação (b).....	76
Figura 4.15 –	Padrão de difração de raios X das amostras de LiYF ₄ não dopadas e dopadas com 4mol% de Dy ³⁺ , Ce ³⁺ , Tb ³⁺ e Eu ³⁺ . O tempo de síntese hidrotermal usado em todas as amostras foi 15 minutos.....	77
Figura 4.16 -	Uso do método de refinamento Rietveld aplicado ao padrão de difração de raios X da amostra de LiYF ₄	78
Figura 4.17 –	Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução para a amostra de LiYF ₄ não dopada (a). Histograma que representa a distribuição de tamanho de partícula realizada a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).....	80
Figura 4.18 –	Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução para a amostra de LiYF ₄ dopada com térbio (a). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula realizada a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).....	81

Figura 4.19 –	Espectros XPS da amostra não dopada de LiYF_4 . Espectro de baixa resolução “survey” (a). Espectro de alta resolução para o $\text{Y}3d$ (b), $\text{Li}1s$ (c), $\text{O}1s$ (d) e $\text{F}1s$ (e). Os pontos em azul representam os dados observados experimentalmente, a linha em vermelho representa o melhor ajuste das curvas, a laranja representam a decomposição a partir do ajuste e a linha verde representa a linha de base.....	82
Figura 4.20 –	Espectro de emissão (a) e espectro de excitação (b) da amostra de LiYF_4 não dopado. As curvas de emissão foram normalizadas em função da intensidade para se observar a posição dos picos.....	85
Figura 4.21 –	Espectro de emissão e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultra violeta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Eu^{3+} . Os gráfico foram normalizadas em função da intensidade.....	86
Figura 4.22 –	Espectro de emissão e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultra violeta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Tb^{3+} . Os gráfico foram normalizadas em função da intensidade.....	86
Figura 4.23 –	Espectro de emissão no ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultra violeta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Ce^{3+} . Os gráfico foram normalizadas em função da intensidade.....	87
Figura 4.24 –	Espectro de emissão e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultra violeta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Dy^{3+} . Os gráfico foram normalizadas em função da intensidade.....	87
Figura 4.25 –	Difratograma de raios X das amostras de KMgF_3 não dopada e dopadas com os terras rara Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+}	89
Figura 4.26 –	Uso do método de refinamento Rietveld aplicado ao padrão de difração de raios X da amostra de KMgF_3 não dopada.....	90
Figura 4.27 -	Imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para a amostra de KMgF_3 não dopada (a). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula realizada a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).....	91

Figura 4.28 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para a amostra de KMgF_3 dopada com térbio (a). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula realizada a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).....	92
Figura 4.29 –	Espectros XPS da amostra não dopada de KMgF_3 . Espectro de baixa resolução “survey” (a). Espectros de alta resolução para o $\text{Mg}1s$ (b), $\text{K}2p$ (c), $\text{O}1s$ (d) e $\text{F}1s$ (e). Os pontos em azul representam os dados experimentais, a linha em vermelho representa o melhor ajuste das curvas, a linha laranja representam a decomposição a partir do ajuste e a verde representa a linha de base.....	93
Figura 4.30 –	Espectro de emissão (a) e espectro de excitação (b) da amostra de KMgF_3 não dopado.....	95
Figura 4.31 –	Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada com $\text{Eu}^{3+/2+}$	96
Figura 4.32 –	Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada com Tb^{3+}	97
Figura 4.33 –	Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada com Ce^{3+}	97
Figura 4.34 –	Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada com Dy^{3+}	98
Figura 4.35 –	Gráfico das curvas de emissão TL das amostras de KMgF_3 não dopada (a), dopada com európio (b) e dopada com cério (c).....	99
Figura 4.36 –	Mapa de contorno do espectro de emissão TL das amostras de KMgF_3 (a), $\text{KMgF}_3\text{:Eu}$ (b) e $\text{KMgF}_3\text{:Ce}$ (c) tratadas termicamente. A barra de escala de cores mostra o perfil de nível referente as intensidades de emissão dos espectros.....	101
Figura 4.37 –	Comparação da emissão LOE das amostras de KMgF_3 dopadas.....	102

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 –	Detalhamento das razões estequiométricas e condições hidrotérmicas usadas no processo de produção das amostras.....	41
Tabela 4.1 –	Parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras de BaF_2 produzidas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. A amostra produzida sem tratamento hidrotérmico é indicada como zero minuto.....	66
Tabela 4.2 –	Tamanho de cristalito e valores de microdeformação obtidos a partir do formalismo de Williamson-Hall para as amostras de BaF_2	67
Tabela 4.3 –	Concentração dos íons medido por XPS para as diferentes amostras de BaF_2 . As medidas foram realizadas para a amostra produzida sem tratamento hidrotérmico, para as amostras produzidas com 5 e 30 minutos de tratamento hidrotérmico e para comparação, também foi realizado a medida de XPS em uma amostra monocristalinas.....	73
Tabela 4.4 –	Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld nas amostras de LiYF_4 pura e dopadas.....	79
Tabela 4.5 –	Concentração dos íons medido por XPS para a amostras de LiYF_4 . A medida foi realizada para a amostra não dopada.....	84
Tabela 4.6 –	Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld nas amostras pura e dopadas do KMgF_3	90
Tabela 4.7 –	Concentração atômica dos íons medido por XPS para a amostras de KMgF_3 . A medida foi realizada para a amostra não dopada.....	94

Capítulo 1

Introdução

1.1 - Considerações iniciais

O estudo de materiais sólidos cristalinos tem exigido cada vez mais o desenvolvimento de novos métodos de síntese que ofereçam rápidos tempos de produção e propiciem o surgimento de características distintas das já observadas, se comparados aos mesmos materiais produzidos por métodos convencionais (Tjong e Chen, 2004). Assim, algumas rotas de produção têm se destacado por possibilitarem processos de síntese em tempos reduzidos, baixas temperaturas e produção de materiais nanoestruturados, dentre estas estão: o método de co-precipitação controlada, sol-gel e hidrotermal (Fedorov *et al.*, 2011; Komarneni, Roy e Li, 1992; Mackenzie e Bescher, 2007).

Materiais em escala nanométrica que apresentam propriedades ópticas têm sido estudados por apresentarem características que dependem fortemente do tamanho das partículas. Normalmente, ao menos uma das dimensões do material deve apresentar tamanho de até 100 nm e exibir alguma característica que difere do comportamento, já conhecido, do material na forma *bulk* (Tjong e Chen, 2004). Materiais que apresentam a formação nanoestruturada podem exibir deslocamentos nos espectros de emissão e excitação (Fedorov *et al.*, 2011). Em escala nanométrica, efeitos de superfície agem sobre as propriedades ópticas. Na superfície das nanopartículas, a interação do campo cristalino e o livre caminho médio dos elétrons, responsáveis pelas propriedades de emissão e absorção de luz, ocorrem de forma diferente em relação ao interior da partícula (Vistovsky *et al.*, 2013). Efeitos de deformação na estrutura cristalina também podem ocorrer quando a energia de superfície se torna maior do que a energia do bulk (Huang, Thomson e Di, 2007). Essas características fazem com que fenômenos macroscópicos sejam observados a partir de características nanométricas.

Duas das técnicas conhecidas por produzirem materiais manométricos foram usadas neste trabalho, o método Sol-gel e o hidrotermal assistido por microondas. Estes métodos

foram usados na produção de amostras de materiais fosfatos e fluoretos. Estes materiais têm sido estudados nos últimos anos por apresentarem uma gama de propriedades ópticas, dentre estas, a ampla faixa de transparência óptica, que se estende do infravermelho distante ao ultravioleta de vácuo (Blasse e Grabmaier, 1994). Compostos com ampla faixa de transparência óptica tiveram grande contribuição para o desenvolvimento de técnicas de ultravioleta de alto vácuo no estudo de superfícies em materiais orgânicos e inorgânicos (Celotta e Lucatorto, 1998).

Compostos fosfatos têm sido estudados também pelas propriedades de emissão de luz quando dopados com íons lantanídeos. Entretanto, a maior parte dos estudos reportam propriedades ópticas em materiais micrométricos; poucos trabalhos abordam os efeitos de tamanho de partícula nas propriedades estruturais e ópticas (Hachani *et al.*, 2010). O mesmo caso ocorre para materiais fluoretos, bastante estudados na forma de monocristais, que tiveram os primeiros estudos no início da década de 90 (Fedorov *et al.*, 2011).

No presente trabalho, um estudo sobre propriedades estruturais e ópticas de materiais nanométricos foi realizado. Técnicas de análise estrutural, química e óptica foram usadas no estudo de nanopartículas de compostos phosphatos e fluoretos com o objetivo de investigar novas propriedades em função da formação nanoestruturada. Os estudos de formação estrutural foram realizados por difração de raios X com o auxílio do método de refinamento Rietveld e uso da microscopia eletrônica de varredura. Análises qualitativa e quantitativa de composição também foram realizadas. A estrutura eletrônica foi estudada através de técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e também por espectroscopia UV-VIS. Análises estruturais foram realizadas com o objetivo de investigar a formação das fases cristalinas e as características morfológicas das nanopartículas. As análises por espectroscopia permitiram o mapeamento da estrutura de bandas via determinação do *band gap*, energia de formação de éxcitons, bandas de transferência de carga e transições eletrônicas entre os níveis de energia dos elementos dopantes.

1.2 - Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo o estudo sistemático de específicas propriedades estruturais e ópticas de nanopartículas em materiais fosfato e fluoretos. Duas técnicas de síntese foram usadas na produção dos materiais, o método sol-gel e o hidrotermal assistido por microondas. O estudo visa compreender a influência dos parâmetros de síntese e

tamanho de partícula sobre os aspectos estruturais, eletrônicos e ópticos nas amostras produzidas.

1.3 - Organização da tese

A tese está organizada em 7 capítulos.

- O capítulo 1 apresenta uma breve introdução e os pontos que motivaram o desenvolvimento do trabalho.
- O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica do tema estudado e traz informações essenciais para o entendimento dos resultados e discussões apresentadas.
- O capítulo 3 faz referência às metodologias e procedimentos usados na produção, caracterização estrutural e óptica das amostras.
- O capítulo 4 mostra a discussão sobre os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho e interpretações sobre os fenômenos físicos observados.
- O capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas a partir dos resultados e perspectivas.
- O capítulo 6 mostra as bibliografias utilizadas como referências.
- O capítulo 7 mostra algumas perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

2.1 - Materiais fosfatos

Os grupos fosfatos $(\text{PO}_3)_4$ e (PO_4) , entre outros, vêm atraindo a atenção das pesquisas em materiais cintiladores em toda comunidade acadêmica, especialmente, nas matrizes de $\text{MI}(\text{PO}_3)_4$, sendo M metais alcalinos e I elementos lantanídeos e metais de transição (Ferhi, Horchani-Naifer e Férid, 2011). Outras características desses materiais é a dopagem isovalente com íons terras raras e metais de transição, podendo ser incorporada a matriz grandes quantidades de dopante sem formação de fases espúrias e a incorporação de elementos trivalentes e divalentes, tornando bastante interessante as propriedades destes materiais. Além disso, os fosfatos têm como características principais a não-higroscopicidade, ampla faixa de transparência óptica, alta eficiência de cintilação e transferência de carga e alta absorção na região do ultravioleta, o que os torna particularmente interessantes para aplicações em detectores de radiação na região do ultravioleta.

Nas últimas décadas, os estudos sobre as propriedades ópticas de compostos inorgânicos em escala nanométrica têm crescido devido às possibilidades de novas aplicações a partir das nanoestruturas. Uma das classes de compostos inorgânicos que apresentam propriedades ópticas é chamada de materiais cintiladores (Blasse e Grabmaier, 1994). A principal característica desses materiais é a conversão de radiação ionizante e/ou não ionizante em luz, geralmente na região do visível, ultravioleta ou infravermelho próximo. Nos materiais cintiladores, a luminescência gerada depende dos estados de energia determinados pela rede cristalina, das impurezas e dos dopantes incorporados na matriz cristalina (Blasse e Grabmaier, 1994).

Métodos para produção de nanopartículas destes compostos vêm sendo estudados, assim como, a influência da concentração dos dopantes nas propriedades ópticas dos nanopós produzidos, motivados pelo alto grau de cristalinidade apresentado, equivalente aos

monocristais e também pelas baixas temperaturas necessárias para produção (Anghelov, 1990).

Neste trabalho, o material fosfato estudado foi o tetrafosfato de lítio e lantânio ($\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$), que apresenta estrutura monoclinica com grupo espacial de simetria $C 2/c$. A presença do íon lantânio na estrutura cristalina é um dos grandes pontos interessantes desse material, visto que, os processos de dopagens por íons terras raras ocorrem sem a necessidade de formação de defeitos e compensação de carga.

2.2 – Método Sol-gel assistido por PVA

O método Sol-gel se tornou uma alternativa bastante viável aos métodos de síntese tradicionais desde a década de 70 (Rezende, 2011), sendo uma das suas principais características a possibilidade de sintetizar compostos inorgânicos a partir de soluções de óxidos metálicos, utilizando menores temperaturas de síntese em relação a outros métodos de síntese, tal como a síntese de estado sólido.

No método sol-gel, cadeias poliméricas são responsáveis por ancorar cátions metálicos a partir de uma solução formando uma suspensão coloidal denominada de sol. Neste trabalho, optou-se por usar o álcool polivinílico (PVA) como estrutura polimérica por ser um material de baixo custo e também, por já ter sido utilizado com sucesso em síntese de outros materiais fosfatos (Novais *et al.*, 2014).

A formação do Sol corresponde ao estágio inicial da formação de partículas estáveis em meio aquoso. Após a formação do Sol, ocorre a formação de uma fase de estruturas rígidas que contém líquido nos interstícios. Essas estruturas têm formato gelatinoso, sendo denominada gel (Zha e Roggendorf, 1991). Após a formação da fase gel, o material passa por um processo de eliminação de água através de secagem, dando origem a uma estrutura seca com aspecto esponjoso denominada de xerogel. Tratamentos térmicos são usados para cristalização do xerogel e obtenção dos pós nanométricos. Normalmente, materiais produzidos pelo método Sol-gel necessitam de menores tempos de síntese e temperaturas mais baixas em relação aos mesmos materiais produzidos por rotas físicas.

2.3 - Materiais fluoretos

Para os materiais fluoretos, os estudos com essas matrizes foram motivados pelo fato do flúor formar compostos estáveis com quase todos os elementos da tabela periódica. Uma característica dos materiais fluoretos é que, apesar da similaridade do raio iônico do oxigênio, este pode substituir apenas pequenas quantidades de íons de flúor na rede cristalina em matrizes fluoretos. Entretanto, a contaminação por oxigênio ou até mesmo por grupos OH^- , mesmo que em pequenas quantidades, pode dar origem a bandas de absorção óptica criadas por defeitos associados à presença de íons de oxigênio e grupos OH^- , ou seja, formação de estados eletrônicos na região da banda proibida (*band gap*) (Baldochi, 1993).

Um dos tipos de defeitos mais prováveis neste caso é formado por vacâncias de flúor de acordo com o seguinte mecanismo: $2\text{F}^- = \text{O}^{2-} + \text{V}_\text{F}$ (Hagenmuller, 1985). Por isto, materiais fluoretos que apresentam esse tipo de defeito, ao serem expostos à radiação ionizante ou a energias de maior valor do que a banda proibida (*gap*), podem capturar elétrons, formando centros de cor também conhecidos como centros F ou defeito neutro.

Materiais fluoretos apresentam maior energia de absorção de *gap* em relação a maioria dos materiais óxidos. Essa propriedade se deve à alta eletronegatividade do flúor e a sua natureza eletrônica, sendo o íon mais eletronegativo da tabela periódica. O flúor apresenta configuração eletrônica $1s^2, 2s^2, 2p^5$, tendo o orbital 2p como mais externo, que precisa de apenas um elétron para completar o número de ligações do orbital. Assim, o processo de estabilização do orbital 2p no flúor acontece por uma ligação do tipo *sigma* entre orbitais ligantes, ou seja, do mesmo sentido. Por outro lado, ligações de natureza metal-oxigênio são muitas vezes mais fortes em relação às ligações metal-flúor por causa da necessidade do íon oxigênio em realizar ligações do tipo π . Como a configuração eletrônica do oxigênio é: $1s^2, 2s^2, 2p^4$, este precisa de 2 elétrons para estabilizar o orbital 2p, que ocorre através de duas ligações π , que por vez, ocorrem entre orbitais não ligantes, resultando em uma pequena distância de separação nas ligações metal-oxigênio. Assim, compostos fluoretos podem apresentar propriedades isolantes com *band gap* acima de 10 eV, como por exemplo, o MgF_2 com energia de *gap* de 12 eV, possibilitando dessa forma uma ampla faixa de transparência óptica, com bandas de absorção de energia em comprimentos de onda muito pequenos (Hagenmuller, 1985).

As características ópticas dos materiais fluoretos são, em grande, parte devido à alta eletronegatividade do flúor, pequena polarizabilidade e fraca covalência nas ligações metal-

flúor. Estas características são responsáveis pelo baixo índice de refração, a ampla faixa de transmissão que se estende do infravermelho até o ultravioleta de vácuo e o pequeno deslocamento no espectro de absorção eletrônica das transições 4f de impurezas do tipo íons terras raras (Hagenmuller, 1985; Krupa e Queffelec, 1997; Maroni *et al.*, 2001). Por esta razão, materiais com larga energia de *gap* são desejáveis para uma melhor avaliação das propriedades de centros luminescentes do tipo lantanídeos (Ln) terras raras, uma vez que as transições radiativas, ocorrem entre os níveis dos Ln e podem fornecer informações sobre a estrutura eletrônica da matriz cristalina (Krupa e Queffelec, 1997).

Dentre as principais características dos compostos fluoretos alcalinos, destaca-se a capacidade de incorporar grandes quantidades de íons que apresentam emissão laser, além de, apresentarem baixa absorção de energia na região do ultravioleta devido à larga separação em energia entre a banda de condução e a banda de valência, ou seja, largo *band gap* (E_g) (Krupa e Queffelec, 1997; Singh, Joshi e Moharil, 2013).

Historicamente, compostos fluoretos têm sido estudados para aplicações na indústria de síntese de materiais para uso em lasers de estado sólido, cintiladores e revestimentos antirreflexo. Nos últimos anos, com o advento de rotas químicas focadas na produção de nano materiais, os compostos fluoretos puderam então ser produzidos em escala nanométrica. Assim, tornou possível a aplicação destes materiais em sistemas de catálise, fotônica e supercondutores de altas temperaturas (Fedorov *et al.*, 2011). A dopagem dos compostos nano fluoretos com íons lantanídeos tem sido empregada em marcadores biológicos, amplificadores de fibras ópticas e diodos emissores de luz (Fedorov *et al.*, 2011). Outra característica dos nano fluoretos é a dependência de algumas propriedades ópticas com o tamanho e forma das partículas que os constituem (Fedorov *et al.*, 2011).

Dentre as técnicas de produção de compostos fluoretos nano estruturados, destacam-se a termólise dos precursores, que consiste na utilização do composto $M(\text{CF}_3\text{COO})_n$, um trifluoroacetato que é usado como agente fluorinante precursor para obtenção dos nano fluoretos via decomposição térmica (Fedorov *et al.*, 2011). Utiliza-se também a técnica de co-precipitação, que consiste na preparação de soluções iônicas com subsequente precipitação do fluoreto inorgânico. Outra técnica usada é a formação de sistemas de micelas que se auto organizam em líquidos iônicos.

Sendo uma das técnicas mais utilizadas na produção de nano fluoretos, a síntese hidrotermal é baseada na alta solubilidade dos compostos inorgânicos em água a altas temperaturas e pressões, não requerendo o uso de solventes tóxicos. Muitos compostos

fluoretos produzidos pelo método hidrotermal têm sido estudados como, por exemplo, os nano fluoretos binários dos terras rara EuF_3 , GdF_3 , YbF_3 , YF_3 (Lezhnina, Kaetker e Kynast, 2007), os compostos ternários e binários NaYb_2F_7 , NaYF_4 (Wang *et al.*, 2006), $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (SUN *et al.*, 2011) e quaternários $\text{NaBa}_2\text{Th}_3\text{F}_{19}$, $\text{KBa}_2\text{Th}_3\text{F}_{19}$, $\text{RbBa}_2\text{Th}_3\text{F}_{19}$ (Stritzinger, McMillen e Kolis, 2012). Como característica principal, o método hidrotermal exige tempos elevados de síntese, geralmente de algumas horas a uma semana (Stritzinger, McMillen e Kolis, 2012; SUN *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2006).

Contrariamente ao método hidrotermal convencional, o método hidrotermal assistido por microondas (Komarneni, Roy e Li, 1992), o qual será mostrado na seção seguinte, tem sido usado com sucesso na produção de compostos nano fluoretos, mostrando que os níveis de contaminação por oxigênio e grupos OH^- são menores quando produzidos pelo método hidrotermal assistido por microondas, em comparação aos métodos citados anteriormente. Além disso, este método tem como característica tempos curtos de reação hidrotérmica, entre 5 e 20 minutos para obtenção de nano fluoretos cristalinos (Ma *et al.*, 2007; Parhi, Kramer e Manivannan, 2008).

2.4 - Uso de microondas no sistema hidrotermal

O desenvolvimento de novas rotas de síntese para produção de compostos fluoretos inorgânicos tem apresentado um interesse contínuo. Existem inúmeras rotas de sínteses de materiais fluoretos, entre as mais consolidadas destacam-se a reação de estado sólido, síntese Sol-gel e reações por fusão em atmosfera inerte (Hagenmuller, 1985). Entretanto, a síntese de nano fluoretos tem ganhado bastante importância devido às possíveis propriedades intrínsecas de sólidos cristalinos que dependem do tamanho e da forma das partículas (Fedorov *et al.*, 2011).

O uso de radiação microondas como fonte geradora de calor em processos de síntese tem crescido, principalmente, devido à peculiar forma de aquecimento que, diferentemente das formas convencionais, possibilita o aquecimento direto do material com curtos tempos de reação e pequeno gradiente de temperatura sem apresentar prejuízos a qualidade dos compostos (Moreira, 2010), tendo como principal vantagem a possibilidade de produção de nano materiais através de uma forma energeticamente muito eficiente.

Microondas são ondas eletromagnéticas com frequências entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda de 1 m a 1 mm. As ondas são produzidas por um *magnetron*, composto

por um diodo termiônico com ânodo e catodo aquecidos, em que elétrons são liberados pelo cátodo, gerando campos magnético e elétrico ao serem acelerados por ímãs permanentes. O conjunto ressonante é, então, sintonizado em 2,54 GHz, sendo essa frequência facilmente absorvida por moléculas polares como, por exemplo, a molécula de água que, devido ao seu momento de dipolo, é sensível ao campo elétrico oscilante externo gerado pelas microondas (Herrero, Kremsner e Kappe, 2008), tendo como frequência própria de vibração, ou frequência de ressonância 2,54 GHz. Dessa forma, a diferença de fase na orientação do campo gera colisões entre as moléculas de água, que sob irradiação entram em um estágio de agitação, convertendo esta energia cinética em calor através do atrito entre as moléculas com altas taxas de aquecimento (Huang e Richert, 2008; Tressaud, 2010).

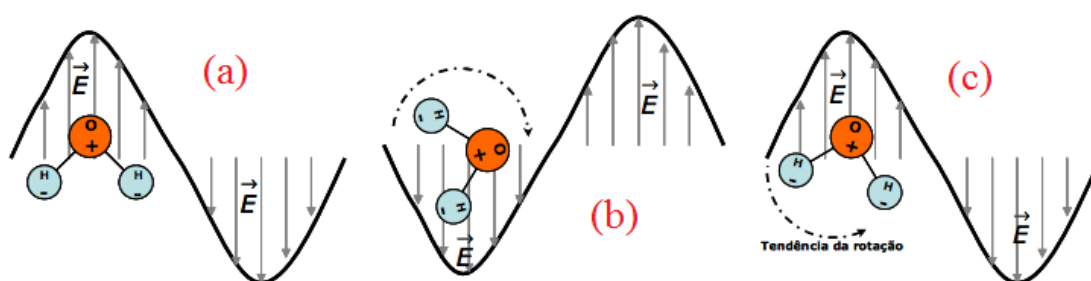


Figura 2.1 – Ilustração do campo externo oscilante sob ação na molécula de água. (a) a molécula apresenta momento de dipolo alinhado com o campo elétrico das microondas. (b) o campo elétrico inverte a direção e a molécula de água tende a se alinhar. (c) o campo elétrico inverte novamente o sentido da onda, fazendo com que a molécula de água repita esse ciclo com frequência de 2,54 GHz (Mai, Balzaretti e Schmidt, 2008).

O uso das microondas como fonte de aquecimento, possibilitou a utilização do processo de hidrotermalização, no qual soluções iônicas são aquecidas a altas taxas de aquecimento por curtos períodos de tempo e baixas temperaturas em um sistema vedado (Komarneni, Roy e Li, 1992). O efeito da produção de nanopartículas por irradiação microondas em soluções iônicas se deve também às altas taxas de nucleação, que aumentam o número de choques efetivos entre íons (Godinho *et al.*, 2008).

Os estudos sobre processos hidrotérmicos assistidos por micro-ondas, iniciados com Komarneni e colaboradores (Komarneni, Roy e Li, 1992) na produção de perovskitas de titanatos de bário (BTO) (Moreira, 2010), vêm sendo empregados na busca por novas propriedades únicas de compostos nanométricos ou de materiais que apresentem propriedades superiores em relação a materiais que são produzidos por métodos convencionais. Dessa forma, o método hidrotermal assistido por microondas, ou HTMW (*Hydrothermal Microwave*) (Komarneni, Roy e Li, 1992), tem como principais vantagens: 1- a pequena

variação na temperatura de patamar, afetando a cinética de formação das partículas, possibilitando a obtenção de sistemas não aglomerados; 2- interação direta da radiação eletromagnética com a matéria; 3- possibilidade de produção de nano fluoretos com baixo grau de contaminação por oxigênio (Parhi, Kramer e Manivannan, 2008) e 4- baixo custo operacional (Moreira, 2010).

O uso do processo HTMW na produção de nano fluoretos é relativamente recente, e poucos trabalhos são encontrados na literatura que remetem ao uso dessa técnica na produção de fluoretos cristalinos nano estruturados. Assim, a obtenção de fluoretos nano estruturados via hidrotermalização assistida por microondas foi um desafio proposto neste trabalho, principalmente, devido ao fato da produção das amostras ocorrer sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores, tanto para fluoretos binários como para os fluoretos complexos, neste caso os ternários. Além disso, o processo HTMW propicia a produção de compostos fluoretos de uma forma simples e rápida, sem necessidade de utilização de ácido fluorídrico e nem sua liberação durante e/ou após o processo de síntese.

2.5 – Modelo de bandas em sólidos cristalinos

As propriedades condutoras, isolantes e semicondutoras dos sólidos são consequências diretas de uma estrutura de bandas formada pela superposição de níveis discretos de energia. Em um sólido cristalino composto por N átomos, cada átomo apresenta um número grande de níveis discretos de energia, ocupados por elétrons, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli (Ashcroft e Mermin, 1976; Oliveira e Jesus, de, 2011). Isso faz com que esses níveis se dividam em bandas de energia.

A teoria de bandas em um sólido é representada pelo modelo de elétrons que se movimentam pela rede cristalina sob a ação de um potencial periódico, como enunciado pelo teorema de Bloch (Ashcroft e Mermin, 1976), que considera o comportamento dos elétrons como partículas “livres” com função de onda igual a uma onda plana (Oliveira e Jesus, de, 2011).

As interações entre os átomos geram desdobramentos nos níveis de energia, neste caso, considerando $N \times 10^{23}$ átomos em um sólido, o efeito de maior desdobramento dos níveis de energia forma bandas separadas por lacunas, onde não existem níveis eletrônicos de energia para ocupação, também chamado de *gap* ou energia de *gap*, (E_g), como exemplificado na Figura 2.2.

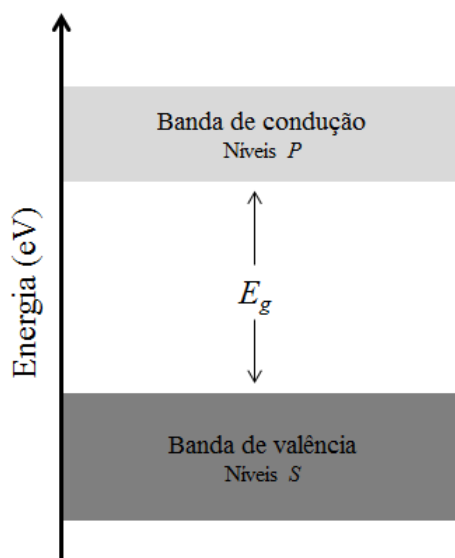


Figura 2.2 – Representação do modelo de bandas de energia separadas por um intervalo de energia (*gap*) para um sólido cristalino isolante.

A separação dessas bandas, ou largura do *gap*, é dependente em grande parte da força de ligação entre os átomos que compõem o sólido. Desse modo, quanto maior for a interação entre os átomos de um sólido, maior será a E_g (Kittel, 2004).

Tomando como base a distribuição eletrônica de Pauli, sabemos que o nível *s* de um determinado átomo tem menor energia do que o nível *p*. Logo, como a natureza eletrônica favorece o preenchimento de estados de menor energia, a banda que estiver totalmente preenchida por elétrons de valência é denominada de banda de valência. Por outro lado, a banda de mais alto nível não se apresentará totalmente preenchida, sendo então denominada banda de condução. O preenchimento dos níveis de energia das bandas obedece as regras do princípio da exclusão de Pauli e da regra de Hund, em que cada orbital comporta no máximo dois elétrons, levando-se em consideração o *spin* do elétron. (Kittel, 2004).

O *gap* pode ser definido como a diferença em energia entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução em um semiconductor ou isolante, de forma que elétrons podem ser excitados para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência. Assim, elétrons livres, ou seja, portadores de carga, são encontrados quase que exclusivamente nos níveis mais baixos da banda de condução e, respectivamente, buracos nos níveis mais altos da banda de valência. A concentração desses portadores é fortemente dependente da temperatura e em termos da estatística de Maxwell-Boltzmann, podendo variar exponencialmente de acordo com a relação: $e^{-E_g/2k_B T}$ (Ashcroft e Mermin, 1976).

A densidade dos portadores, dada por D , obedece ao princípio da conservação, pois, para cada elétron livre na banda de condução (n_e), corresponde a um buraco livre na banda de valência (n_h). Dessa forma, tem-se: $n_e n_h \propto D e^{-E_g/2k_B T}$, em que a densidade dos portadores nas bandas de valência e condução depende, dentre outros fatores, do peso de Boltzmann.

2.6 – Defeitos em sólidos

O entendimento da natureza sobre a formação de defeitos em sólidos cristalinos exige primeiramente o conhecimento sobre como um defeito é constituído e sua classificação. Os defeitos podem ser classificados como pontuais, quando localizados em uma região de sítios atômicos, e extensos, quando localizados em planos de sítios atômicos. Adicionalmente, os defeitos pontuais são classificados como intrínsecos e extrínsecos. Defeitos intrínsecos são causados por íons constituintes da matriz cristalina que se localizam em posições intersticiais e, também, por vacância desses íons em posições esperadas na rede cristalina. Para os defeitos extrínsecos, também chamados de impurezas, têm-se a incorporação na rede cristalina de íons que não fazem parte da constituição original da rede cristalina. Dá-se a esses íons a denominação de dopantes (McKeever, 1985).

Algumas considerações com relação a natureza do defeito criado pelos íons dopantes devem ser feitas como, por exemplo, o sítio que o íon dopante ocupará na rede cristalina. Quando o dopante tem o mesmo estado de oxidação, ou seja, a mesma valência do sítio que o acomodará, dizemos que este é um defeito isovalente, que não exige mecanismos de compensação de cargas para manter a neutralidade de cargas da rede cristalina. Geralmente, a incorporação de dopantes em matrizes cristalinas leva em consideração não somente a valência do sítio e do dopante, mas também, o raio iônico desses íons, fator que está relacionado com o custo energético envolvido para que a rede cristalina acomode um íon diferente. Essa energia necessária é também chamada de energia de formação do defeito (Crawford e Slifkin, 1972; Kittel, 2004).

Quando o íon dopante tem valência diferente do sítio que o acomodará, dizemos que este é um defeito aliovalente, que exige a criação de defeitos adicionais na rede cristalina para compensar o desequilíbrio de cargas. Assim sendo, é fácil entender que defeitos extrínsecos podem gerar adicionalmente defeitos de natureza intrínseca.

As características físicas criadas pela incorporação de íons dopantes em matrizes cristalinas são ocasionadas pelos níveis eletrônicos de energia criados dentro da banda

proibida de energia, como abordado na seção anterior. Por outro lado, os defeitos intrínsecos são eletricamente carregados e, através de mecanismos de compensação de carga, são responsáveis pela captura de portadores de carga, ou seja, elétrons e buracos. Usa-se uma notação para representação dos defeitos intrínsecos, chamada notação de Kronger-Vink.

Os tipos de defeitos intrínsecos mais comuns em sólidos cristalinos haletos, como os estudados neste trabalho, são os chamados centros de cor, que são defeitos pontuais que modificam o índice de refração do material. Dentre os centros de cor mais comuns podemos citar o centro F, que é constituído de uma vacância aniônica que captura um elétron, sendo então, um defeito neutro, podendo ainda ser classificado como centro F^+ ou F^- , quando perde ou captura um elétron, respectivamente (Crawford e Slifkin, 1972). Outros centros de cor presentes em haletos são:

- Centro FA – Centro F com uma impureza catiônica em um dos primeiros vizinhos.
- Centro F_2 ou F_3 – Agregados de 2 ou 3 centros F em uma mesma região na rede cristalina.
- Centro Vk – Um buraco armadilhado por dois íons haletos, formando uma “molécula” do tipo X_2^- , neste caso, o buraco armadilhado passa a ser compartilhado por dois ânions.

2.7 - Espectroscopia de fotoluminescência

Materiais isolantes e semicondutores podem possuir defeitos de natureza intrínseca e extrínseca, como abordado na seção anterior. Nestes materiais, a absorção de energia pode ocorrer da banda de valência para a banda de condução, com a recombinação direta do par elétron buraco através de decaimento radiativo com consequente emissão de um fóton de energia $h\nu$, proporcional ao número de fótons absorvidos e energia menor que a energia originalmente absorvida E_g (energia de *gap*), devido ao deslocamento Stokes. A energia de emissão desses fótons ocorre geralmente na região do espectro eletromagnético compreendida entre o ultravioleta e o infravermelho (Blasse e Grabmaier, 1994).

No caso dos materiais semicondutores e isolantes que possuem defeitos extrínsecos, os processos de excitação e recombinação dos portadores de carga podem ocorrer também entre níveis metaestáveis dentro do *gap*, devido à introdução de impurezas na matriz cristalina (Leite e Castro, 1978). Os estados de energia dentro do *gap* são chamados de centros

luminescentes, centros de recombinação ou ainda, centros de armadilhamento (Blasse e Grabmaier, 1994; McKeever, 1985; Yukihiro e McKeever, 2011).

Os centros luminescentes em materiais fluoretos podem ser formados por defeitos do tipo centros F, F^- , F^2 e V_k (Blasse e Grabmaier, 1994; Crawford e Slifkin, 1972), que são capazes de localizar elétrons e buracos provenientes das bandas de condução e valência. Os centros luminescentes podem ainda ser formados pela configuração de estados fundamentais e excitados de íons de metais de transição e íons terras raras. Nos processos de absorção de energia, fótons com energia maior que E_g são absorvidos pelo material, gerando excitação de elétrons para a banda de condução, que após os processos de recombinação, podem excitar os estados eletrônicos dos centros luminescentes. Outra possibilidade é que o elétron livre da banda de condução seja capturado pelo centro luminescente ou que éxcitons auto-armadilhados sejam formados, dessa maneira, o processo de recombinação com o buraco da banda de valência ocorreria de forma indireta (Blasse e Grabmaier, 1994).

Os processos de absorção ou excitação e emissão fornecem informações sobre a presença de defeitos e parâmetros cinéticos sobre a estrutura de bandas de sólidos cristalinos, tais como energia de *gap* e densidade de portadores de carga (Knoll, 2011).

A luminescência exibida por esses materiais pode ser classificada de acordo com a fonte de excitação. Para luminescência observada a partir de excitação térmica, dá-se o nome de termoluminescência, quando a fonte de excitação provém da radiação ionizante, a luz emitida pelo material recebe o nome de radioluminescência e, quando a fonte de excitação é devido à fótons de luz, temos a fotoluminescência.

Para a fotoluminescência, é possível classificar a luz de emissão em fluorescência e fosforescência, ou ainda, fosforescência de longa duração, as quais se diferenciam nas classificações pelo tempo característico da emissão após o processo de excitação (McKeever, 1985). No caso da fluorescência, o tempo de vida da emissão é menor que 10^{-8} segundos por se tratarem de transições eletrônicas permitidas por regras de seleção, ou ainda, que não sofrem processos de atraso na recombinação dos portadores de carga (McKeever, 1985,]; Blasse e Grabmaier, 1994; Chen e McKeever, 1997; Knoll, 2011). A emissão fosforescente, por outro lado, ocorre por tempos maiores que 10^{-8} segundos, podendo se estender a minutos ou até algumas horas, como observado na fosforescência de longa duração. Neste caso, o atraso no processo de recombinação dos portadores de carga em centros de armadilhamento gera atrasos na emissão do material (McKeever, 1985).

A fotoluminescência pode fornecer informações importantes sobre a estrutura eletrônica do material estudado, além de algumas propriedades estruturais, tais como, simetria dos sítios através do campo cristalino, energia de fônon, energia de formação de *band gap*, bandas de transferência de carga e *excitons* (Cotton, 2006). No caso dos *excitons*, são emissões fotoluminescentes encontradas em semicondutores e isolantes intrínsecos e diferem de emissões originadas pela presença de centros de cor. O mecanismo que descreve a presença de emissão do *exciton* se baseia no auto-armadilhamento de elétrons (“*self-trapped*” elétrons) e buracos, que corresponde a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, deixando para trás um buraco armadilhado na banda de valência. A interação Coulombiana entre este par elétron-buraco dá origem a um estado ligado, chamado de par elétron-buraco ligado ou *exciton* auto armadilhado (“*Self-trapped exciton*” – STE) (Crawford e Slifkin, 1972).

2.8 – Termoluminescência

Os portadores de carga, elétrons e buracos podem ser armadilhados em centros *m* de captura de portadores durante e após processos de criação do par elétron-buraco. O modelo mais simples para o processo de desarmadilhamento dos portadores de carga considera que após capturados, estes precisam receber uma energia *E* maior que o potencial que os mantém presos. O modelo considera ainda que o tempo gasto até que ocorra a recombinação em uma dada temperatura *T* é dado por:

$$\tau = s^{-1} \exp \frac{E}{kT} \quad \text{Equação (2.1)}$$

em que *s* é uma constante chamada de fator de frequência, *E* é a energia necessária para o desarmadilhamento do portador, *k* é a constante de Boltzmann. Assim, o tempo que os portadores armadilhados gastarão para se recombinar é exponencialmente dependente da temperatura, considerando neste caso, que a probabilidade é inversamente proporcional ao tempo e, também apresenta dependência com a temperatura (Chen e Kirsh, 1981; McKeever, 1985).

O fenômeno da termoluminescência ou luminescência termicamente estimulada (TL) há muito tempo tem sido estudado, principalmente, pelas aplicações práticas desta

propriedade e pela quantidade de informações físicas que se pode obter sobre um determinado material.

Os primeiros registros da observação de emissão TL são datados do século XVII por observações feitas por Robert Boyle. Entretanto, somente no século XVIII o fenômeno foi melhor compreendido, sendo atribuído a um atraso na fosforescência e que a emissão TL podia ser “reativada” se o material fosse exposto à luz ultravioleta. No final do século XIX, Wiedemann e Schmidt descreveram o que é tido como a primeira investigação aprofundada sobre termoluminescência em um laboratório usando um feixe de partículas como fonte de irradiação (McKeever, 1985).

A emissão TL, gerada pela recombinação do par elétron-buraco, guarda informações sobre a profundidade dos centros de armadilhamento e pode ser observada como curvas em função da temperatura e também em função do comprimento de onda de emissão simultaneamente, sendo possível, ainda, o estudo sobre como o processo de irradiação ocorreu, qual fonte de radiação foi utilizada e a respectiva dose a qual o material foi exposto.

As características dos processos físicos que podem ser estudadas através da TL, além de levar em consideração os parâmetros de probabilidade de armadilhamento e desarmadilhamento dos portadores de carga, considera que esses parâmetros são proporcionais ao número de elétrons n e buracos m armadilhados. A figura 2.3 ilustra os processos descritos até aqui, em que:

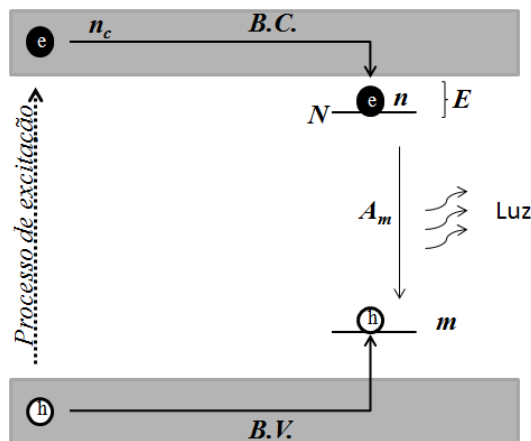


Figura 2.3 – Representação esquemática dos processos que induzem a emissão TL em um sólido. *Adaptado de McKeever (Andrade, 2012).*

n_c representa o número de elétrons livres na banda de condução, N é a densidade de armadilhas, n é a concentração de elétrons armadilhados, A_m é a probabilidade de recombinação e m é o número de buracos armadilhados. Assim, observa-se que o principal

mecanismo para a emissão TL ocorre via recombinação do par elétron-buraco, que dependerá da variação de m com o tempo, ou seja, espera-se que a variação em função do tempo do número de buracos armadilhados seja responsável pela intensidade da emissão TL. Esta relação pode ser expressa da seguinte forma:

$$I = -\frac{dm}{dt} = A_m m n_c \quad \text{Equação (2.2)}$$

Outras condições podem ser levadas em consideração na emissão TL, tal como a probabilidade do elétron ser rearmadilhado. Neste caso, a taxa de rearmadilhamento deve ser proporcional a concentração de elétrons livres n_c e a concentração de buracos $N-n$, sendo N a concentração de armadilhas de elétrons e n a concentração de elétrons instantaneamente armadilhados, assim, tem-se que:

$$-\frac{dn}{dt} = s n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) - n_c (N - n) A_n \quad \text{Equação (2.3)}$$

sendo A_n a probabilidade do elétron ser recapturado, que é descrita em função da energia cinética do elétron livre (E_v). A neutralidade de cargas em todo o processo é outra condição a ser respeitada, e neste caso é dada pela seguinte relação:

$$m = n + n_c \quad \text{Equação (2.4)}$$

Esta relação garante que, para um instante t , o número total de buracos armadilhados será igual a soma do número de elétrons armadilhados e do número de elétrons livres na banda de condução (Chen e Kirsh, 1981; McKeever, 1985). Sabe-se ainda que a variação dos portadores de carga livres e armadilhados varia com o tempo, de modo que podemos escrever que:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt} \quad \text{Equação (2.5)}$$

Substituindo as equações 2.2 e 2.3 em 2.5, temos:

$$\frac{dn_c}{dt} = S n \exp \frac{-E}{kT} - n_c [(N - n) A_n + m A_m] \quad \text{Equação (2.6)}$$

Este conjunto de equações diferenciais acopladas descrevem o tráfego dos portadores de carga entre os centros de armadilhamento e a banda de condução, sendo de difícil solução. Entretanto, algumas aproximações podem ser feitas para tornar possível uma solução analítica.

Duas aproximações são normalmente aplicadas: na primeira considera-se que a concentração de portadores livres na banda de condução é sempre muito menor que a concentração de portadores armadilhados; na segunda considera-se que a taxa de mudança da concentração de portadores livres é sempre muito menor que a taxa de mudança da concentração de portadores armadilhados (McKeever, 1985), ou seja:

$$n_c \ll n \quad \frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt} \quad \text{Equação (2.7)}$$

Essas desigualdades juntas implicam que o tempo de vida dos portadores livres é muito menor que o tempo de vida dos portadores armadilhados, dando origem a uma pequena concentração quase estacionária de portadores armadilhados (McKeever, 1985).

Aplicando as desigualdades na equação 2.5, chegamos nas aproximações:

$$m \approx n \quad \frac{dm}{dt} \approx \frac{dn}{dt} \quad \text{Equação (2.8)}$$

Substituindo as equações 2.2 e 2.3 em 2.8, temos:

$$-A_m m n_c = -S n \exp \frac{-E}{kT} + n_c (N - n) A_n \quad \text{Equação (2.9)}$$

Isolando n_c , substituindo 2.9 em 2.2 e aplicando as aproximações, temos que:

$$I(t) = \frac{-dm}{dt} = \frac{S n \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) A_m m}{A_m m + A_n (N - n)} \quad \text{Equação (2.10)}$$

A equação 2.10 representa, então, a intensidade da luz gerada no processo de recombinação dos portadores de carga, ou seja, a intensidade da emissão TL. No estudo sobre a origem da emissão TL de um material podem ainda serem feitas outras considerações e aproximações, como desconsiderar a probabilidade do elétron ser recapturado ou rearmadilhamento, o que implicaria na mudança da ordem cinética do pico de emissão TL. O estudo pode também levar em consideração que a taxa de desarmadilhamento e rearmadilhamento de portadores é dependente da taxa de aquecimento que o material é submetido durante a leitura do sinal TL. Uma revisão completa sobre todos os métodos para estudo das propriedades TL de um material não serão discutidas aqui, mas podem ser encontradas nas referências. (Chen e McKeever, 1997; McKeever, 1985; Yukihiro e McKeever, 2011).

2.9 – Luminescência opticamente estimulada

A teoria que descreve o fenômeno da luminescência opticamente estimulada (LOE) é bem próxima do que foi abordado na seção 2.8 para a Termoluminescência. Os processos de excitação, ou seja, promoção de portadores de carga livres para as bandas de valência e condução ocorrem exatamente da mesma forma para os dois casos, TL e LOE. Na TL o estímulo externo, que gera os processos de desarmadilhamento dos portadores, ocorre através do aumento da temperatura, na LOE, o estímulo externo ocorre via absorção de luz (Chen e Pagonis, 2011; Yukihiro e McKeever, 2011).

O termo LOE, como já descrito anteriormente, deriva das iniciais de Luminescência Opticamente Estimulada, que, por sua vez, é uma tradução do termo originalmente proposto em inglês: *Optically Stimulated Luminescence* (OSL). O primeiro relato da observação de emissão LOE data de 1843, por Edmond Becquerel, e em 1883, por Henri Becquerel, os quais observaram que a fosforescência do óxido de zinco e do sulfeto de cálcio era acelerada se o material fosse iluminado por luz com comprimento de onda na faixa do infravermelho após exposto a uma fonte de radiação ionizante. Entretanto, apenas em 1963, por Fowler, o termo OSL foi adotado (Yukihiro e McKeever, 2011).

A emissão LOE pode, então, ser definida como a luminescência transiente observada durante o processo de iluminação de um material semicondutor ou isolante que foi previamente exposto à radiação, tipicamente ionizante (Yukihiro e McKeever, 2011). Assim, como na Termoluminescência, os processos de excitação que conduzem a característica LOE

colocam o material em um estado metaestável, caracterizado por elétrons e buracos armadilhados. Durante a emissão LOE, a luz de estímulo deve ter energia suficiente para desarmadilhar os elétrons e buracos armadilhados, resultando na recombinação e excitação dos centros luminescentes do material (Chen e Pagonis, 2011; Yukihiro e McKeever, 2011), que podem ser centros de impurezas, originadas de processos de dopagens, ou por defeitos intrínsecos.

A Figura 2.4 mostra uma representação dos processos básicos da LOE descritos anteriormente, que podem ser divididos em três estágios. A excitação, que é responsável pelo povoamento ou preenchimento dos centros de armadilhamento por portadores de carga; a latência, que é o estágio em que os portadores permanecem armadilhados; e a recombinação, que é o estágio em que o material é estimulado por luz de comprimento de onda maior do que o comprimento de onda em que ocorrerá a emissão LOE.

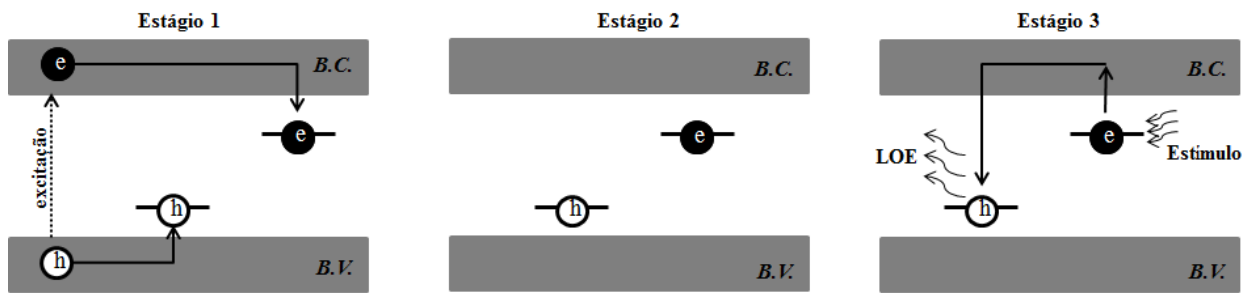


Figura 2.4 – Representação dos estágios envolvidos na luminescência opticamente estimulada. O estágio 1 representa a excitação dos elétrons e buracos livres e armadilhamento dos portadores de carga. O estágio 2 representa o estado de latência no qual os portadores de carga permanecem armadilhados. O estágio 3 representa o estímulo óptico conduzindo a recombinação do par elétron-buraco e emissão LOE.

Com a presença de um estágio de latência, isto é, um estágio em que os portadores de carga permanecem armadilhados até que por um estímulo ($\lambda_{\text{estímulo}}$), estes sofram recombinação e subsequente emissão de um fóton de luz com comprimento de onda λ_{LOE} , menor que o comprimento de onda de excitação.

A LOE ganhou notória importância para aplicações em áreas de controle de radiação absorvida, ou seja, na área de dosimetria das radiações ionizantes (Chen e Pagonis, 2011; McKeever, 1985; Yukihiro e McKeever, 2011). Desde então, inúmeros estudos têm focado a atenção no desenvolvimento de materiais que reúnam melhores características para uso da LOE no monitoramento de radiação ionizante, entretanto, poucos trabalhos têm visado a atenção em entender os processos físicos envolvidos na LOE (Yukihiro, McKeever e Akselrod, 2014).

O modelo mais aceito atualmente para explicar os processos envolvidos na LOE mostra que a intensidade LOE decai exponencialmente durante a estimulação óptica. Este modelo considera ainda uma concentração de elétrons armadilhados n e uma probabilidade de transição p por unidade de tempo para o elétron escapar da armadilha e ser promovido para a banda de condução, sem levar em consideração processos de rearmadilhamento dos portadores. Pode-se escrever que n obedecerá a seguinte relação:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad \text{Equação (2.11)}$$

a solução desta equação diferencial, mostra que a concentração dos elétrons armadilhados decai exponencialmente com o estímulo óptico em função do tempo (Yukihara e McKeever, 2011).

$$n(t) = n_0 \exp(-pt) \quad \text{Equação (2.12)}$$

Assim, pode-se considerar a concentração inicial de portadores armadilhados como $n_0 = n(0)$. Para o caso mais simples do modelo, em que a probabilidade de rearmadilhamento é desprezada, tem-se que a intensidade LOE será proporcional à taxa de recombinação dos pares elétron-buraco e pode ser expressada por (Yukihara e McKeever, 2011):

$$I_{LOE}(t) \propto \left| \frac{dn}{dt} \right| = n_0 \exp(-pt) \quad \text{Equação (2.13)}$$

A emissão LOE, portanto, não deve ser confundida com processo de conversão ascendente de luz (*upconversion*) e nem com processos de absorção óptica e transições entre estados eletrônicos (fotoluminescência). Deste modo, os conceitos básicos envolvidos na emissão LOE: (i) comprimento de onda de emissão LOE menor que o comprimento de estimulação, (ii) necessidade de prévia exposição do material a uma fonte de radiação.

Assim como na TL, a emissão óptica originada da recombinação dos portadores de carga pode excitar centros de defeitos localizados dentro da banda proibida. Um aspecto a ser considerado é a interação do defeito com estímulo óptico, sendo o efeito do comprimento de onda de estimulação e intensidade da probabilidade p definida na equação (2.11). Nesse sentido, a probabilidade de transição pode ser expressa em termos da seção de fotoionização

σ , que é a probabilidade de fotoionização por unidade de tempo por centro óptico dividido pelo fluxo do feixe de fótons incidente (Yukihara e McKeever, 2011), ou seja:

$$p = S f \quad \text{Equação (2.14)}$$

esta equação mostra que a probabilidade de transição é proporcional ao fluxo de fótons incidente $\phi(\lambda)$ e, portanto, para maiores intensidades da luz de estimulação, a taxa de portadores desarmadilhados será maior (Yukihara e McKeever, 2011).

Capítulo 3

Materiais e métodos

3.1 - Produção das amostras

No presente trabalho, dois tipos de materiais foram produzidos, os fosfatos e os fluoretos, como já discutidos no Capítulo 2. Para os materiais fosfatos, o método de síntese usado foi o Sol-gel assistido por PVA e para os fluoretos, o método de síntese usado foi o hidrotermal assistido por microondas.

Na síntese dos materiais fosfatos, foram utilizados como reagentes nitratos, sendo estes, fontes dos cátions metálicos e o reagente fosfato de amônio, utilizados com fonte fosfato. No processo de preparação, foram dissolvidos em água deionizada, quantidades estequiométricas de nitrato de lítio ($\text{Li}[\text{NO}_3]$ Fluka 99,99%) e nitrato de lantânio ($\text{La}[\text{NO}_3]_3$ Sigma Aldrich 99,99%) com razão Li:La 1:1. Separadamente, foi preparada uma solução de PVA com concentração de 0,1 g/ml e então adicionada à solução dos cátions metálicos, permanecendo sob agitação para completa homogeneização. Em seguida, fosfato de amônio dissolvido em água foi adicionado lentamente à solução dos cátions + PVA, resultando na formação de uma suspensão coloidal gelatinosa. Ácido nítrico (HNO_3 Neon, 65%) foi usado para controle de pH, com sua adição, a solução coloidal entrou no estágio de Sol para o pH = 1.

A solução final permaneceu sob agitação a 100 °C por 24h para eliminação de água. Após a secagem, constituiu-se a formação de uma estrutura porosa com aspecto esponjoso, que classificamos como xerogel. Na sequência, o xerogel foi pré-calcinado a 500 °C por 1h em forno resistivo com atmosfera aberta para eliminação dos grupos nitratos, tendo como resultado um material sólido altamente poroso. Em seguida, o material foi triturado com o auxílio de um almofariz e então, calcinado a 650 °C por 4h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Após o ciclo térmico, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente naturalmente. O resultado final foi um pó branco e fino, referente ao $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$. Para as amostras dopadas com európio, o processo de dopagem foi realizado pelo método da substituição em relação ao

lantânio. A razão de dopante utilizada foi de 2 mol% de íons de európio e ocorreu durante o processo de dissociação dos cátions. As etapas de formação do Sol, pré-calcinação e calcinação foram as mesmas usadas para a amostra não dopada.

Na produção dos compostos fluoretos estudados neste trabalho, foi utilizado o método hidrotermal assistido por microondas (Komarneni, Roy e Li, 1992), de acordo com o já descrito no Capítulo 2. Para o procedimento de síntese, os seguintes sais nitratos e cloretos foram utilizados como precursores dos íons metálicos: nitrato de bário ($\text{Ba}[\text{NO}_3]_2$ Geatec 99,9%), nitrato de lítio (LiNO_3 Fluka 99,9%), cloreto de magnésio (MgCl_2 Vetec 99,9%), cloreto de potássio (KCl Vetec 99,9%) e nitrato de ítrio ($\text{Y}[\text{NO}_3]_3$ Merk 99,9%). Sais nitratos de terras raras, como: nitrato de európio ($\text{Eu}[\text{NO}_3]_3$ Sigma Aldrich 99,99%), nitrato de térbio ($\text{Tb}[\text{NO}_3]_3$ Sigma Aldrich 99,99%), nitrato de disprósio ($\text{Dy}[\text{NO}_3]_3$ Sigma Aldrich 99,99%) e nitrato de cério ($\text{Ce}[\text{NO}_3]_3$ Sigma Aldrich 99,99%) foram utilizados como íons dopantes. O precursor utilizado como fonte fluorinante foi o fluoreto de amônio (NH_4F Neon 99,9%).

Dois tipos de agente quelante foram utilizados neste trabalho durante a produção dos compostos fluoretos, o etilenodiamina (EDA) ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ Dinâmica 99,0%) e o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ Neon 99,0%), a fim de se obter amostras com partículas com baixo grau de aglomeração e tamanhos nano e micrométricos. Água deionizada foi utilizada como solvente durante a preparação de todas as amostras. A descrição detalhada das razões estequiométricas para cada reação é mostrada na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Detalhamento das razões estequiométricas e condições hidrotérmicas usadas no processo de produção dos compostos fluoretos.

Razão estequiométrica do precursor				Quelante	Método	T (°C)	t (min.)	P (MPa)	Produto
1 Ba[NO ₃] ₂	----	2 NH ₄ F	----	EDA	HTMW	140	30	0,4	BaF ₂
1 Ba[NO ₃] ₂	----	2 NH ₄ F	----	EDA	HTMW	140	15	0,4	BaF ₂
1 Ba[NO ₃] ₂	----	2 NH ₄ F	----	EDA	HTMW	140	5	0,4	BaF ₂
1 Ba[NO ₃] ₂	----	2 NH ₄ F	----	EDA	Precipitação	----	----	----	BaF ₂
1 LiNO ₃	1 Y[NO ₃] ₃	4 NH ₄ F	----	EDTA	HTMW	140	15	0,4	LiYF ₄
1 LiNO ₃	0,96 Y[NO ₃] ₃	4 NH ₄ F	0,04 Eu[NO ₃] ₃	EDTA	HTMW	140	15	0,4	LiYF ₄ :Eu
1 LiNO ₃	0,96 Y[NO ₃] ₃	4 NH ₄ F	0,04 Ce[NO ₃] ₃	EDTA	HTMW	140	15	0,4	LiYF ₄ :Ce
1 LiNO ₃	0,96 Y[NO ₃] ₃	4 NH ₄ F	0,04 Tb[NO ₃] ₃	EDTA	HTMW	140	15	0,4	LiYF ₄ :Tb
1 LiNO ₃	0,96 Y[NO ₃] ₃	4 NH ₄ F	0,04 Dy[NO ₃] ₃	EDTA	HTMW	140	15	0,4	LiYF ₄ :Dy
1 KCl	1 MgCl ₂	3 NH ₄ F	----	EDA	HTMW	140	30	0,4	KMgF ₃
0,96 KCl	1 MgCl ₂	3 NH ₄ F	0,04 Eu[NO ₃] ₃	EDA	HTMW	140	30	0,4	KMgF ₃ :Eu
0,96 KCl	1 MgCl ₂	3 NH ₄ F	0,04 Ce[NO ₃] ₃	EDA	HTMW	140	30	0,4	KMgF ₃ :Ce
0,96 KCl	1 MgCl ₂	3 NH ₄ F	0,04 Tb[NO ₃] ₃	EDA	HTMW	140	30	0,4	KMgF ₃ :Tb
0,96 KCl	1 MgCl ₂	3 NH ₄ F	0,04Dy[NO ₃] ₃	EDA	HTMW	140	30	0,4	KMgF ₃ :Dy

Para um típico processo de reação química, proporções estequiométricas dos sais precursores foram dissolvidas separadamente em água deionizada e mantidas sob intensa agitação durante 20 minutos. Para o BaF_2 , por exemplo, 6 mmol de EDA foi adicionado a solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ formando um quelato, que permaneceu sob agitação por mais 10 minutos. Em seguida, a solução de NH_4F foi adicionada lentamente gota-a-gota ao quelato, permanecendo sob agitação por 30 minutos durante o processo de gotejamento. A solução final com um volume total de 60 ml foi transferida para um recipiente de teflon (copo) com capacidade de 120 ml, água deionizada foi adicionada para completar 90% do volume do recipiente, para proporcionar eficiência máxima de pressão no sistema (Walton, 2002). Na sequência, o copo de teflon foi transferido para uma autoclave também de teflon, sendo esta então, selada e posicionada no sistema hidrotermal de microondas, que opera em 2,45GHz com potência máxima de 800 W. A rampa de aquecimento usada para todas as amostras foi de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, com temperatura de patamar de 140°C , permanecendo nesta temperatura de patamar por diferentes tempos de acordo com o mostrado na Tabela 3.1. Os valores da pressão autogerada no sistema hidrotermal também são mostrados na Tabela 3.1, sendo correspondente ao ponto máximo de temperatura.

Ao final do programa de aquecimento, o sistema foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. O mesmo processo foi utilizado para as outras amostras, sendo que, exclusivamente para o BaF_2 , o precipitado sem tratamento hidrotérmico também foi estudado.

O pó precipitado formado após o processo HTMW (Komarneni, Roy e Li, 1992) foi coletado, lavado com água deionizada e centrifugado a 4000 RPM até o pH do produto apresentar-se neutro. Esse procedimento foi adotado para evitar a presença de grupos nitratos nas amostras. Finalmente, a amostra coletada foi seca a 90°C por 2h em atmosfera aberta. O resultado obtido foi um pó branco e fino pronto para os estudos.

3.2 - Difractometria de raios X

Para o estudo de identificação da formação da fase cristalina dos compostos produzidos durante o desenvolvimento deste trabalho, utilizou-se a técnica de difração de raios X em policristais. O princípio físico desta técnica tem como base a interação de um feixe de raios X monocromático que incide sobre átomos regularmente espaçados em um retículo cristalino, neste caso, o comprimento de onda da radiação incidente da ordem deste espaçamento interatômico,

sofrerá interferência construtiva em determinadas direções para alguns ângulos do feixe incidente (Padilha e Ambrozio Filho, 1985), sendo possível assim, o estudo sobre o ordenamento dos íons em sólidos cristalinos (Cullity, 1978).

A descoberta do fenômeno de difração de raios X por um cristal ocorreu no ano de 1912, pelo físico alemão Von Laue, que em seus estudos observou o fenômeno ondulatório dos raios X e o arranjo periódico dos átomos em um cristal (Cullity, 1978). Os estudos de Von Laue foram mais tarde continuados pelo cientista W.H. Bragg e seu filho W.L. Bragg, físicos, que expressaram matematicamente a condição necessária para a difração de raios X.

Apesar de simples, a equação relaciona o ângulo de difração (ângulo de Bragg), o comprimento de onda dos raios X incidente sobre a amostra e o espaçamento interplanar (Pecharsky e Zavalij, 2009). A relação (Ver Fig. 3.1) mostra ainda que, a difração (interferência construtiva) ocorrerá quando a diferença de caminho percorrido pelo feixe for um múltiplo inteiro do comprimento de onda, sendo $\Delta = n\lambda$, ocorrendo interferência construtiva e que o feixe difratado é duas vezes o seno do ângulo incidente normal a superfície $\Delta = 2d \sin\theta$, dessa forma, a relação de Bragg é descrita como:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Equação (3.1)}$$

sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda, d a distancia interplanar e θ o ângulo de incidência do feixe.

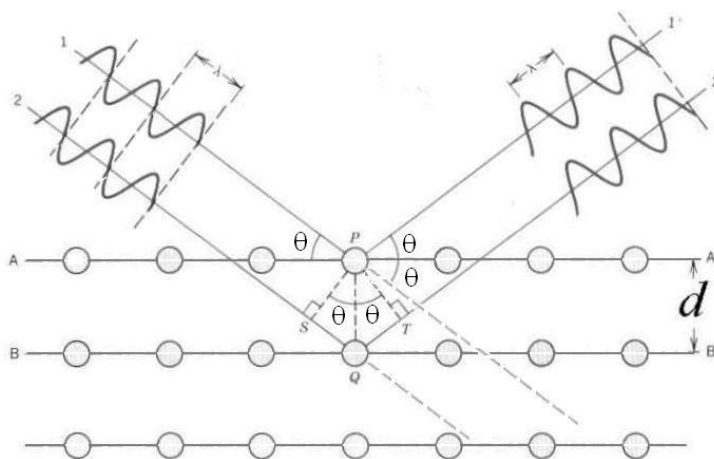


Figura 3.1 – Exemplificação da difração de raios X a partir da lei de Bragg.

As medidas de difração de raios X deste trabalho, foram realizadas em temperatura ambiente e pressão atmosférica em um difratômetro comercial projetado pela Brucker, modelo D8 ADVANCED com geometria Bragg-Brentano equipado com tubo de raios X com elemento alvo de cobre, utilizando a radiação das camadas $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ (1,54056Å e 1,54439Å). O sistema opera com corrente de 40 mA e tensão de aceleração de 40 kV. Foram usados os intervalos 2θ de aquisição entre 20° a 100° com passo de 0,02° e tempo de contagem de 2s por passo. A indexação das fases cristalinas dos compostos estudados neste trabalho foi realizada através da comparação com as referências obtidas a partir do banco de dados cristalográficos *ICSD* (Inorganic Crystal Structure Database), disponível para acesso através do portal da pesquisa conveniado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

3.2.1 - Método de refinamento Rietveld

O método de refinamento Rietveld foi utilizado com o objetivo de analisar a formação microestrutural dos materiais produzidos nesta pesquisa. O método Rietveld desenvolvido em 1964, inicialmente por Hugo Rietveld, foi aplicado à difração de nêutrons em monocristais e aperfeiçoado mais tarde por grupos de pesquisadores que desenvolveram programas computacionais, sendo possível sua utilização tanto para difração de nêutrons como para difração de raios X em amostras policristalinas (Will, 2006). O método tem como base matemática o cálculo de mínimos quadrados residual aplicado no conjunto de pontos experimentais. Neste trabalho, foi utilizado o programa *Fullprof* v2.05 (Rodríguez-Carvajal, 1993), *software* com código aberto que foi desenvolvido pelo professor Dr. Juan R. Carvajal do laboratório Léon Brillouin na França, sendo atualmente, um dos programas de refinamento Rietveld mais utilizados pela comunidade científica.

Através do método dos mínimos quadrados, o programa faz sucessivas interações a fim de minimizar a função S_y (ver equação 3.2) que corresponde a soma sobre todos os pontos do padrão de difração e da diferença entre as intensidades observadas (experimental) e calculadas.

$$S_y = \sum_i^N w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad \text{Equação (3.2)}$$

O valor de S_y é uma função de: N o número de pontos do difratograma, $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada ponto medido, e y_{io} e y_{ic} representam as intensidades observadas e calculadas, respectivamente.

No método de refinamento Rietveld, existem parâmetros de confiabilidade dos ajustes realizados e, estes parâmetros são chamados de fatores de confiança no refinamento. Um desses fatores é o R_p ou R de Bragg (ver equação 3.3), que contém em sua expressão a intensidade integrada dos picos observados e calculados, sendo estas, relacionadas com a estrutura cristalina. O R de Bragg mostra a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad \text{Equação (3.3)}$$

Outro fator de confiança usado nos ajustes de refinamento Rietveld é o parâmetro R_{wp} (ver equação 3.4), baseado no quadrado da diferença entre os índices e quando esta diferença é mínima, ou seja, quando o valor do R_{wp} está convergindo para valores percentuais pequenos, indica que os parâmetros ajustados apresentam o melhor grau de qualidade.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad \text{Equação (3.4)}$$

Existem ainda, outros dois parâmetros de confiança que são observados nos ajustes de refinamento Rietveld, um deles é o valor esperado R_e (ver equação 3.5), que indica o valor mínimo a ser atingido pelo R_{wp} . Este parâmetro leva em consideração o número de pontos observados N, o número de parâmetros ajustados P, o peso e a soma das intensidades observadas.

$$R_e = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{io}} \right]^{1/2} \quad \text{Equação (3.5)}$$

O valor de R_e é usado para obter outro parâmetro de confiança, o *Goodness-of-fit*, representado geralmente por S , χ^2 ou *GoF*. Este parâmetro é resultado da divisão do R_{wp} pelo R_e ,

desta forma, quanto mais próximo de 1 estiver esse parâmetro, mais preciso será o ajuste (Cullity, 1978; Menezes, 2007).

A rotina utilizada neste trabalho durante os refinamentos consistiu em ajustar primeiramente os parâmetros instrumentais relacionados ao posicionamento da amostra, fator de escala e deslocamento da amostra em relação ao centro do goniômetro. Em seguida, foram ajustados os parâmetros estruturais, tais como: parâmetros de rede, função perfil do pico, orientação preferencial dos planos cristalinos, posição atômica, fator de ocupação, assimetria dos picos e os parâmetros isotrópicos. O *background* foi ajustado usando interpolação linear entre os pontos selecionados no padrão experimental.

3.2.2 - Método de Williamson-Hall

A partir de algumas informações obtidas com o uso do refinamento Rietveld, é possível realizar o cálculo de tamanho de cristalitos desprezando a influência de fatores instrumentais. Um dos métodos mais utilizados é o desenvolvido por G. K. Williamson e W. H. Hall (Williamson e Hall, 1953), que deriva da equação de Scherrer (ver equação 3.6) na qual são levados em consideração a largura a meia altura (β) dos picos de difração de raios X devido a interferência destrutiva incompleta (Menezes, 2007). Uma leitura completa sobre este tema pode ser encontrada na referência (Pecharsky e Zavalij, 2009).

$$D = \frac{k\lambda}{b \cos \theta} \quad \text{Equação (3.6)}$$

O parâmetro k é denominado coeficiente de forma da rede recíproca e está relacionado com a morfologia dos cristalitos (Gonçalves *et al.*, 2012), λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ é ângulo de Bragg. O parâmetro β ($\beta_{\text{experimental}}$) da equação de Scherrer precisa ser corrigido para que o alargamento do pico de difração não seja influenciado pelo alargamento natural gerado pelo instrumento (Guinier, 1994). A contribuição do alargamento instrumental ($\beta_{\text{instrumental}}$) é separada usando-se como referência uma medida experimental de difração de raios X para uma amostra padrão, em que efeitos de deformação estrutural e tamanho podem ser considerados desprezíveis (Gonçalves *et al.*, 2012; Menezes, 2007; Pecharsky e Zavalij, 2009). A

expressão usada para encontrar o valor real do alargamento do pico de difração de raios X é dada na equação 3.7 (Cullity, 1978).

$$b = \sqrt{b_{\text{exp.}}^2 + b_{\text{inst.}}^2} \quad \text{Equação (3.7)}$$

Os valores de $\beta_{\text{instrumental}}$ foram obtidos a partir de uma amostra padrão de óxido de silício (SiO_2) usando a dependência angular proposta por Caglioti e colaboradores (Caglioti, Paoletti e Ricci, 1958), dada por:

$$\beta = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W} \quad \text{Equação (3.8)}$$

Em que U, V e W são os parâmetros da função perfil dos picos de difração extraídos a partir do refinamento Rietveld. Sendo conhecido o valor de β , podemos utilizar o formalismo de Williamson-Hall (W-H) para estimar o tamanho médio de cristalito (D) e um parâmetro relacionado com a microdeformação (ε) da rede (Williamson e Hall, 1953). A relação de W-H é mostrada na equação 3.9.

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad \text{Equação (3.9)}$$

A partir da equação 3.9, podemos fazer um gráfico de $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$ (Williamson-Hall plot), em que os pontos do gráfico podem ser ajustados por uma função linear, na qual o coeficiente angular fornecerá o valor da microdeformação e o tamanho do cristalito será dado pelo ponto de intersecção com o eixo. Os valores do coeficiente angular estão associados ao tipo de microdeformação apresentado pela amostra estudada. Se positivo, indica que a rede cristalina está sob compressão, quando igual a zero, indica que a rede cristalina não apresenta microdeformação, e se o coeficiente for negativo, indica que a rede cristalina está sob expansão (Gonçalves *et al.*, 2012).

3.3 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A composição química das amostras estudadas neste trabalho foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X, conhecida pela sigla XPS, que deriva do terno em inglês: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. A técnica consiste em bombardear uma amostra sólida com um feixe de raios X monoenergético e, então, analisar os elétrons das camadas eletrônicas mais externas, ejetados da amostra, de acordo com a energia cinética (KE). Os elementos alvos normalmente usados para geração de raios X nos equipamentos de XPS são o Mg ($K\alpha$ 1253,6 eV) e o Al ($K\alpha$ 1486,6 eV). A penetrabilidade dos fótons de raios X é limitada a poucos nanômetros, geralmente até 10 nm (Vickerman e Gilmore, 2009). Por essa característica, a interação dos fótons de raios X acontece com os átomos dispostos na superfície da amostra. A energia cinética dos elétrons emitidos é expressa de acordo com a equação 3.10.

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (\text{Equação 3.10})$$

Sendo $h\nu$ a energia do fóton incidente, BE é a energia de ligação do elétron no orbital atômico e ϕ_s é a função trabalho (Moulder *et al.*, 1992). Dessa forma, como a energia cinética dos elétrons ejetados depende do estado final de energia do elétron, é possível identificar a concentração dos elementos químicos na superfície de uma amostra (Moulder *et al.*, 1992). A figura 3.2 ilustra o processo de interação dos fótons de raios X com os elétrons.

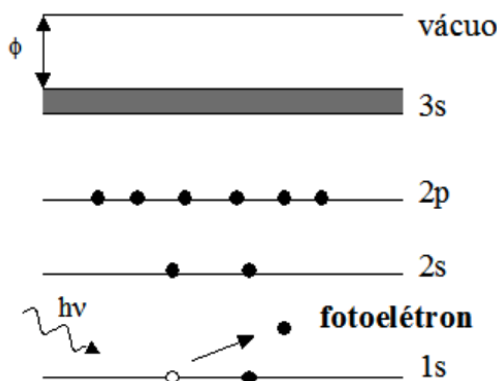


Figura 3.2 – Diagrama exemplificando o processo de interação dos fótons com os elétrons

Neste trabalho, as medidas de XPS foram realizadas em um espectrômetro XPS convencional de bancada modelo *Thermo Fisher Scientific XPS*, como mostrado na Figura 3.3(a).

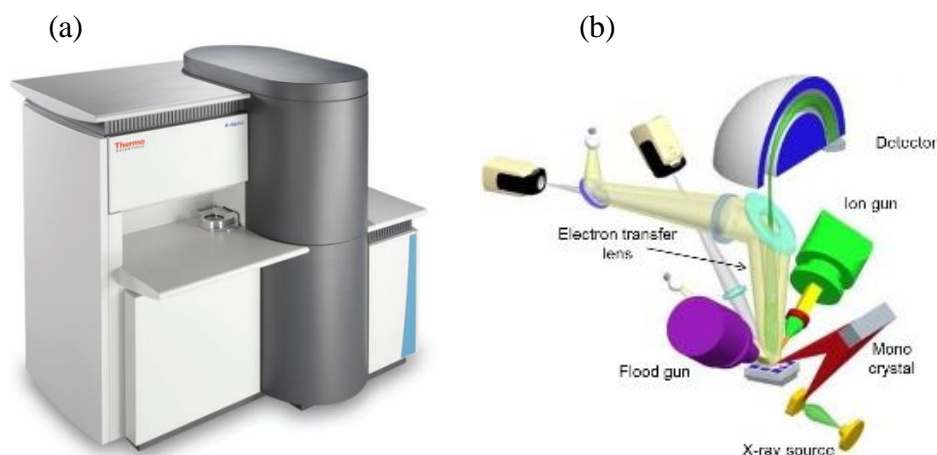


Figura 3.3 – Ilustração do equipamento utilizado nas medidas de XPS (a), composição da instrumentação utilizada em um espectrômetro XPS (b).

A composição básica de um espectrômetro XPS é formada por uma câmara de ultra-alto vácuo, uma fonte de raios X, um cristal (monocromador) e um analisador de elétrons. Os resultados de XPS apresentados neste trabalho foram realizadas sob pressão de $2,7 \times 10^{-7}$ mbar na câmara de vácuo, em um intervalo de energia de 0 até 1000 eV. A energia de ligação do orbital 1s do carbono (286,4 eV) foi utilizada como energia de calibração para todas as medidas realizadas.

3.4 - Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura consiste no uso de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a microestrutura da superfície de uma amostra (Maliska, 2012). As fontes de emissão de elétrons mais usadas na microscopia eletrônica de varredura usam o efeito termiônico em filamentos de tungstênio (W) e hexaborato de lantânio (LaB_6). Para a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução é usada a emissão por campo (*Scattering Electron Microscopy-Field Emission Electron Guns – FEG-SEM*) que utiliza normalmente um monocristal de tungstênio com uma ponta extremamente fina, sendo capaz de gerar altos campos e produzir

uma elevada densidade de corrente (Goldstein *et al.*, 1981). A figura 3.4(a) mostra a foto do microscópio do mesmo modelo utilizado neste trabalho.

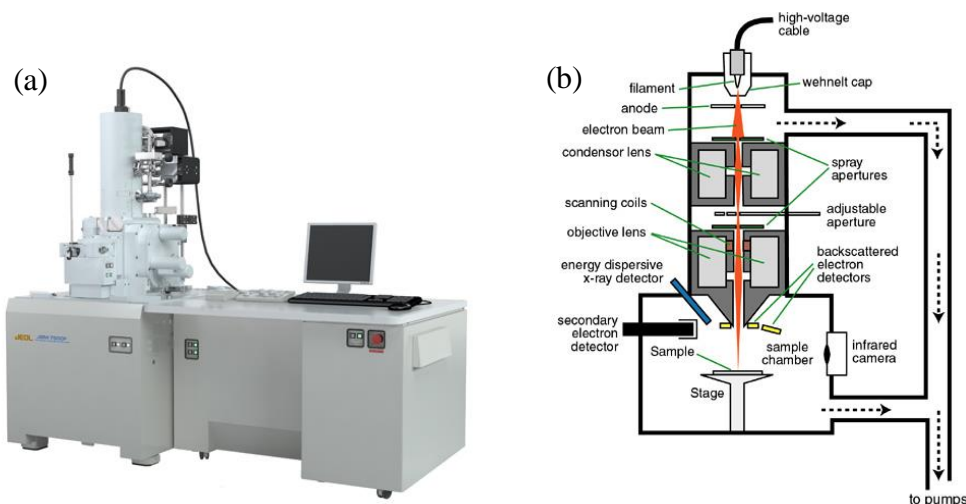


Figura 3.4 – Microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (a), esquema ilustrando o processo de funcionamento para a formação da imagem (b).

A formação da imagem se dá através da emissão do feixe incidente de elétrons que são guiados por lentes eletromagnéticas e focalizados na amostra de modo a varrer uma determinada região. Uma característica da emissão por campo é a profundidade de foco, sendo possível a obtenção de imagens com efeito tridimensional, uma vez que, a imagem é resultado da interação de natureza eletrônica. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra, os mais utilizados são elétrons secundários e/ou elétrons retroespalhados, e esses são utilizados no processo de formação da imagem.

Elétrons secundários (e_s) são resultados da interação elétron-átomo e apresentam baixa energia (<50 eV), a natureza dessa interação é a colisão inelástica, visto que, ocorre transferência de energia do elétron primário (e_p) para os átomos da amostra, ocorrendo mudança na trajetória e energia cinética desses elétrons. Classicamente, este mecanismo de interação é conhecido como espalhamento Rutheford e fornece imagens com alta definição de contraste e relevo da superfície da amostra (Maliska, 2012). Os elétrons retroespalhados têm energia próxima a dos elétrons primários (e_p) e sofrem espalhamento elástico. Neste caso, ocorre mudança na trajetória do elétron, sem que ocorra variação na sua energia cinética. Esta ocorre nas camadas mais superficiais da amostra, fruto da interação do feixe como o átomo, que ao ser excitado, elétrons de varais camadas do átomo poderão ser liberados e/ou excitados, dessa forma, o sinal dos

elétrons retroespalhados tem origem da interação elétron-elétron (Goldstein *et al.*, 1981). A figura 3.4 (b) ilustra como ocorre o processo de formação de imagens no MEV.

Neste trabalho, usando a microscopia eletrônica de alta resolução por emissão de campo (FEG SEM), foram realizadas análises da microestrutura dos compostos produzidos, com o objetivo de estudar a morfologia e tamanho das partículas. As condições de preparação das amostras, para possibilitar as análises, envolveu a dispersão das amostras em solução de álcool isopropílico e ultrasonicação através de um ultrassom de ponta tipo sonicador. A suspensão das amostras foi depositada em substratos de grafite polido. O microscópio utilizado nas análises foi um JEOL, modelo JSM-7500F, como mostrado na figura 3.4(a), com poder de magnificação de 25 a 1 milhão de vezes. O modo de detecção utilizado foi o de elétrons secundários com tensão de aceleração de 1 keV, o que possibilitou a obtenção de imagens com resolução de superfície (contraste em função do relevo). As medidas foram realizadas no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNano-UFS).

3.5 - Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia de excitação e emissão, ou também conhecida como espectroscopia de fluorescência ou fotoluminescência, é o processo de absorção da luz por um material que possui estados de energia com frequência natural de vibração igual ou próximo da frequência da energia incidente sobre o material. Uma revisão sobre como ocorrem os fenômenos de absorção e emissão de luz por um material foi mostrado no capítulo 2. Aqui trataremos de dois métodos utilizados para o estudo dos espectros de excitação e emissão, que diferem devido à faixa de energia utilizada, entre 1,0 e 6,5 eV (ultravioleta e visível) e entre 6,0 e 15,0 eV (ultravioleta e ultravioleta de vácuo), o que implica em um aparato experimental diferente para cada caso.

3.5.1 - Ultravioleta e Visível

A técnica de espectroscopia ultravioleta e visível (UV-VIS), conhecida como Fotoluminescência (PL), envolve radiação com fótons de baixa energia (não ionizante). A faixa compreendida vai do ultravioleta próximo (200 nm), passando pela região visível do espectro

eletromagnético até o infravermelho próximo (800 nm) (Rouessac e Rouessac, 1994). O interesse em estudos com essa faixa de energia se deve ao fato que por se tratar de processos de excitação com fótons de baixa energia, menor que o *band gap* dos compostos fluoretos estudados neste trabalho, geralmente maior que 10,0 eV ($\sim 125\text{nm}$), é possível excitar diretamente transições eletrônicas dos íons dopantes, neste caso, íons lantanídeos (Ln^{3+}), e obter informações acerca da estrutura local do sítio emissor (West, 2004). Na PL, a intensidade dos fótons de luz emitidos é proporcional ao número de pares elétron-buraco criados pela absorção de um dado fóton incidente com energia $\hbar\omega$ [2]. Através da excitação em varredura de energia, é possível conhecer a natureza da luz emitida pelos compostos estudados e, assim, compreender os fenômenos envolvidos nos processos que geram a luminescência.

As medidas de PL UV-VIS, deste trabalho, foram realizadas em um espectrofluorímetro comercial ISS PCI (ver Figura 3.5(a)), este é equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W e emissão entre 185 e 800 nm, acoplada a um monocromador primário equipado com uma grade de difração plana, monocromatizando a luz em um intervalo de 190 a 800 nm, como mostrado no esquema da Figura 3.5(b).

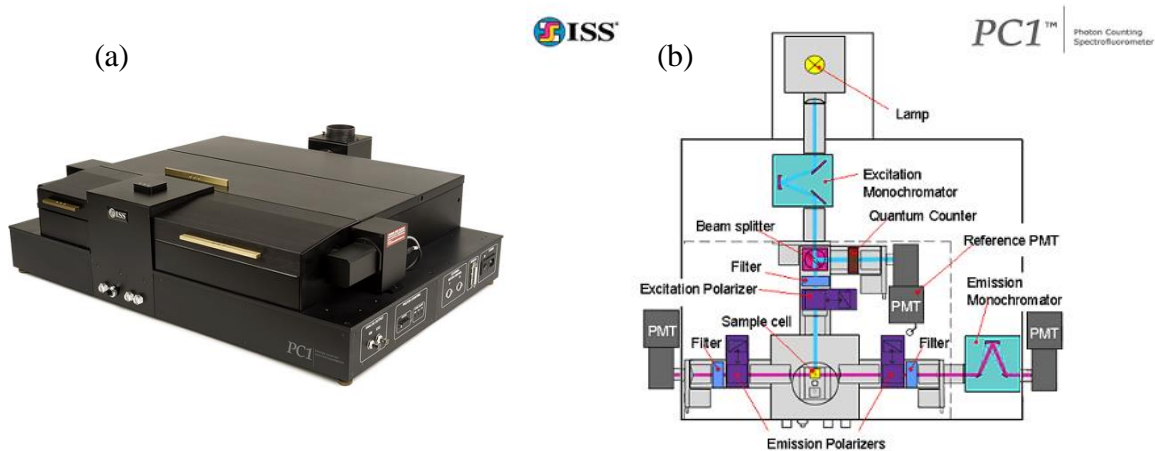


Figura 3.5 – Espectrofluorímetro PC1 utilizado nas medidas de fotoluminescência (a), esquema de funcionamento e obtenção dos dados no espectrofluorímetro PC1 (b).

A resolução espectral do monocromador depende das fendas de entrada e saída utilizadas durante as análises, variando entre 8 e 15 nm. O sistema de detecção utilizado foi adequado de acordo com o tipo de medida que se queria observar. Para os espectros de emissão, o arranjo

experimental foi similar ao mostrado na Figura 3.5(b), para as medidas de excitação, o sistema de detecção usado foi uma fotomultiplicadora HAMAMATSU R928, que captava o sinal de luz emitido pela amostra a medida que a energia de excitação variava. Para evitar superposição entre a luz de excitação e luz de emissão, foram utilizados filtros “passa baixa”, que foram escolhidos de acordo com o espectro de emissão das amostras. Dessa forma, foi possível realizar análises de varredura de espectro de emissão com excitação fixa e também variável.

3.5.2 - Ultravioleta de vácuo

As análises espectroscópicas na região do ultravioleta de vácuo (UVV), que compreende a faixa de energia entre 6,2 a 125 eV (~ 10 a 200 nm), do espectro eletromagnético (Rouessac e Rouessac, 1994) são importantes para o estudo direto da energia de formação de *bandgap* e das várias transições inter-banda, responsáveis pelas propriedades ópticas de excitação e emissão nos compostos fluoretos. Estes materiais possuem boa transparência óptica, se estendendo do infravermelho distante até comprimentos de onda pequenos, abaixo de 185 nm (6,7 eV) (Hagenmuller, 1985) na região do UVV, tornando-os materiais com largo *band gap*.

Devido à presença de oxigênio no ar, comprimentos de onda abaixo de 185 nm são facilmente absorvidos (Rouessac e Rouessac, 1994), fazendo necessário que aparatos experimentais como caminho óptico, fonte de radiação, espectrômetro e também porta amostras sejam mantidos em ultra alto vácuo. Neste trabalho, utilizamos a estação experimental TGM (*Thoroidal Grating Monochromator*) do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) com espectro de emissão sintonizável entre 83 e 310 nm (4 a 15 eV). A radiação proveniente de elétrons acelerados em uma órbita circular até velocidades relativísticas que são defletidos por dipolos magnéticos (posição (a) na Figura 3.6), incide em um espelho focalizador horizontal primário (posição (b) na Figura 3.6) antes de atingir a grade de difração no monocromador (posição (d) na Figura 3.6), que seleciona e sincroniza a energia ou intervalos de energia (nm) a serem usados nos experimentos. O feixe síncrotron, agora monocromático, incide sobre um segundo espelho focalizador vertical (posição (e) na Figura 3.6) e segue pelo caminho óptico até

a câmara experimental. A posição (c) na Figura 3.6 representa a proteção de concreto que evita contaminação pela radiação espalhada a partir do anel sincrotron.

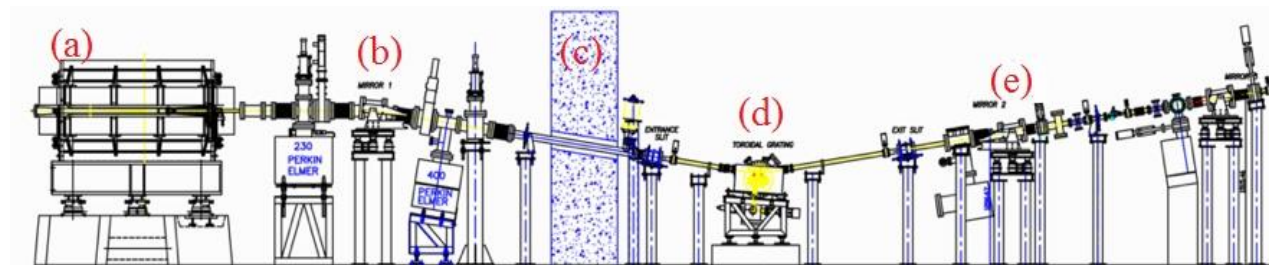


Figure 3.6 – Esquema ilustrativo da linha de luz TGM montada no LNLS.

Todo o caminho ótico da linha TGM é mantido em ultra alto vácuo através de bombeamento diferencial e bombas turbo moleculares. O sistema de bombeamento diferencial é necessário devido às diferenças de pressão na região do monocromador e espelhos focalizadores da linha TGM. Na câmara experimental, uma região na qual se mantém à pressão de 0,6 a 2,1 mbar com composição de gases especiais, geralmente Ne+Kr ou Ne+Ar, funciona como filtros absorvedores para eliminar os harmônicos gerados no sistema monocromador, obtendo assim um feixe de excitação que pode ser facilmente corrigido pela dependência temporal e pela dependência do fluxo de fótons na linha. Filtros sólidos também podem ser utilizados a depender da faixa de energia utilizada. Uma abordagem sobre o funcionamento da linha TGM e detalhes técnicos podem ser encontrados na dissertação defendida em 1993 pelo pesquisador Paulo de Tarso Fonseca, projetista da linha TGM (Fonseca, 1993).

Os estudos na TGM foram realizadas em um intervalo de energia de excitação entre 7,0 a 15 eV, região esta de interesse sobre as propriedades ópticas dos compostos fluoretos estudados. As medidas foram realizadas através de varredura síncrona, em que as intensidades do espectro de emissão integrado da amostra foram captados por uma fotomultiplicadora HAMAMATSU R928 posicionada dentro da câmara experimental e conectada a um picoamperímetro KEITHLEY modelo 6514. Todos os experimentos na região UVV foram realizados a temperatura ambiente na linha TGM do LNLS.

3.6 - Termoluminescência e Luminescência Opticamente Estimulada

A termoluminescência (TL) faz parte de um grupo de fenômenos físicos que podem ser estudados em função da temperatura (Chen e McKeever, 1997). TL é a emissão de luz a partir de um material isolante ou semicondutor quando este é aquecido, desde que tenha previamente absorvido energia a partir de uma fonte de radiação ionizante ou não ionizante (McKeever, 1985). Uma importante característica da emissão TL é que o material depois de aquecido, precisa ser novamente exposto a radiação para que o sinal TL possa ser recuperado, ou seja, o material não deve exibir a mesma luminescência quando simplesmente reaquecido (McKeever, 1985).

A luminescência opticamente estimulada (LOE) é a emissão de luz observada por um material durante um processo de iluminação, desde que este tenha sido previamente excitado por radiação, geralmente ionizante (Yukihara e McKeever, 2011). Como característica fundamental, a emissão LOE ocorre em comprimentos de onda menores do que a luz de estimulação utilizada.

O princípio físico da TL e da LOE tem origem no armadilhamento de portadores de carga, elétrons e buracos, quando o material é exposto à fontes de radiação, como ilustrado no processo A da Figura 3.7. A recombinação dos portadores armadilhados, que ocorre durante o aquecimento (TL) ou iluminação (LOE), produz um fóton de luz que carrega informações sobre o tipo de defeito ao qual os portadores de carga estavam armadilhados (Chen e Kirsh, 1981; Yukihara e McKeever, 2011). Em 1956, Adirovich propôs um modelo fenomenológico para a emissão TL (Adirovitch, 1956), como mostrado no processo B da Figura 3.7. Ainda no processo B, se o desarmadilhamento dos portadores de carga ocorre devido a estimulação por luz, tem-se então a emissão LOE (Yukihara e McKeever, 2011).

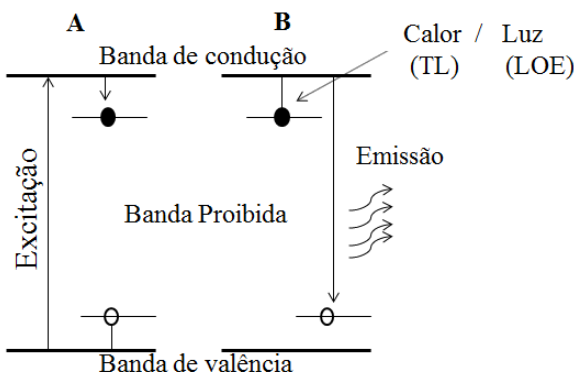


Figura 3.7 – Modelo fenomenológico da termoluminescência. Portadores de carga armadilhados (A), processo de excitação térmica, recombinação dos portadores e emissão TL (B).

As medidas de TL e LOE, deste trabalho, foram realizadas no laboratório de Física das Radiações do Departamento de Física da Universidade do Estado de Oklahoma (RD-OSU), nos Estados Unidos da América (EUA), através de um período de intercâmbio de doutorado. O equipamento utilizado foi a “*Prometheus*”, uma leitora TL/OSL-DA-15, produzida pela Risø National Laboratory da Dinamarca. Este equipamento funciona de forma automatizada, sendo possível escrever uma rotina de medidas para até 48 amostras. O sistema de detecção de luz utiliza uma PMT 923QB Middlesex. A leitora Risø também é equipada com uma fonte de radiação beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, com taxa de dose de aproximadamente 70 mGy/s na posição da amostra durante o processo de irradiação.

Nas medidas TL, uma atmosfera de nitrogênio ultra puro é usado para evitar oxidação do material resistivo usado como prancha de aquecimento. Filtros ópticos passa-banda são usados nas medidas TL/LOE com o objetivo de selecionar o comprimento de onda de emissão a ser estudado. Neste trabalho, dois tipos de filtros foram utilizados, um filtro de transmissão no ultravioleta (270 – 380 nm), modelo Hoya U-340 7,5 mm e outro filtro de transmissão no visível (300 – 800 nm), modelo Schott BG-39 6,0 mm. Nas medidas LOE, foi utilizada iluminação azul a partir diodos emissores de luz de alto brilho com emissão máxima em 470 nm e densidade de potência de 30 mW/cm².

Para efeito de comparação entre os resultados, 10 mg de pó de cada amostra foram depositadas em pequenos copos metálicos (*Risø cups*), os quais foram colocados no carrossel de amostras da leitora Risø, como mostrado na Figura 3.8 a.

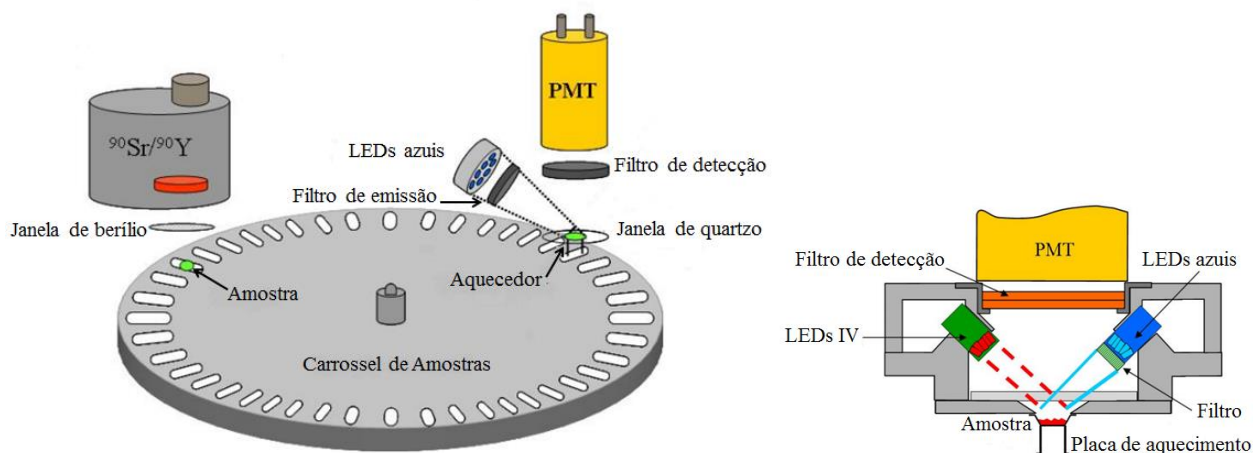


Figura 3.8 – Esquema da leitora TL/LOE Risø. Adaptado de Risø National Laboratory, Dinamarca.

A Figura 3.8 ilustra o esquema da leitora TL/OSL utilizada neste trabalho. Na Figura 3.9a, observa-se a sistemática de funcionamento nos processos de irradiação e leitura que podem ocorrer de forma sequencial. Na Figura 3.8b é mostrado um ponto de vista lateral do sistema de leitura TL e LOE.

Capítulo 4

Resultados e discussões

No presente capítulo serão mostrados e discutidos os resultados experimentais de caracterização estrutural, química e óptica de compostos fosfato e fluoretos cristalinos, micro e nanoestruturados. A influência do tamanho de partícula nas propriedades estruturais e ópticas, tais como: parâmetros de rede, tamanho de partícula, espectro de emissão e excitação, são apresentadas. Adicionalmente, também são discutidos a influência dos parâmetros de síntese e processos de dopagens nas propriedades microestruturais e ópticas dos materiais estudadas.

As amostras estudadas, como já reportado no capítulo 2, foram o fosfato de lantânio e lítio ($\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$), fluoreto de bário (BaF_2), fluoreto de lítio e ítrio (LiYF_4) e o fluoreto de potássio e magnésio (KMgF_3). Para melhor entendimento da discussão dos resultados, os mesmos foram separados de acordo com cada amostra, ao passo, que o trabalho não objetiva a comparação direta entre os materiais.

4.1 - O Fosfato de lítio e lantânio ($\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$)

4.1.1 - Difratometria de Raios X e Refinamento Rietveld

O $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ quando produzido por síntese de estado sólido, tem apresentado a formação de fases secundárias de LaPO_4 , que é causada por desvio estequiométrico devido a longos tempos de síntese e altas temperaturas usadas nos processos de calcinação (Srivastava *et al.*, 2009). O desvio estequiométrico é atribuído à evaporação de óxido de lítio em altas temperaturas. Neste trabalho, a síntese do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ foi controlada com a adição em excesso de uma solução contendo lítio. A porcentagem em excesso que favoreceu a formação da fase desejada foi 15%.

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi usada para identificar a formação da fase cristalina. A Figura 4.1 mostra os difratogramas das amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ não dopada e também dopada com európio. Para as duas amostras, o excesso de lítio foi usado no processo de síntese.

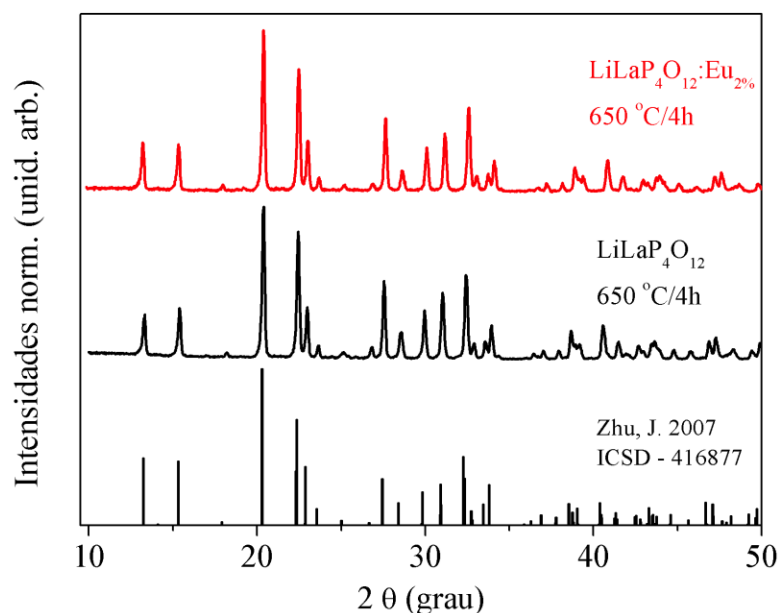


Figura 4.1 – Difrátograma de raios X medido para as amostras de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ não dopada e dopada com Eu^{3+} .

Observa-se na Figura 4.1 que os difratogramas estão em boa concordância com o padrão do banco de dados cristalográficos. Picos de difração relacionados a fases secundárias não foram

observados. Moktar e colaboradores estudaram o diagrama de fases do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ e mostraram que esse material apresenta um ponto de incongruência em 640 °C com formação de LaP_3O_9 (Moktar, Kbir-Ariguib e Trabelsi, 1981).

Na Figura 4.2 é mostrado o difratograma experimental e o calculado através do método de refinamento Rietveld para a amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$. É possível observar através da linha de diferença entre os difratogramas experimental e calculado que os gráficos estão em boa concordância.

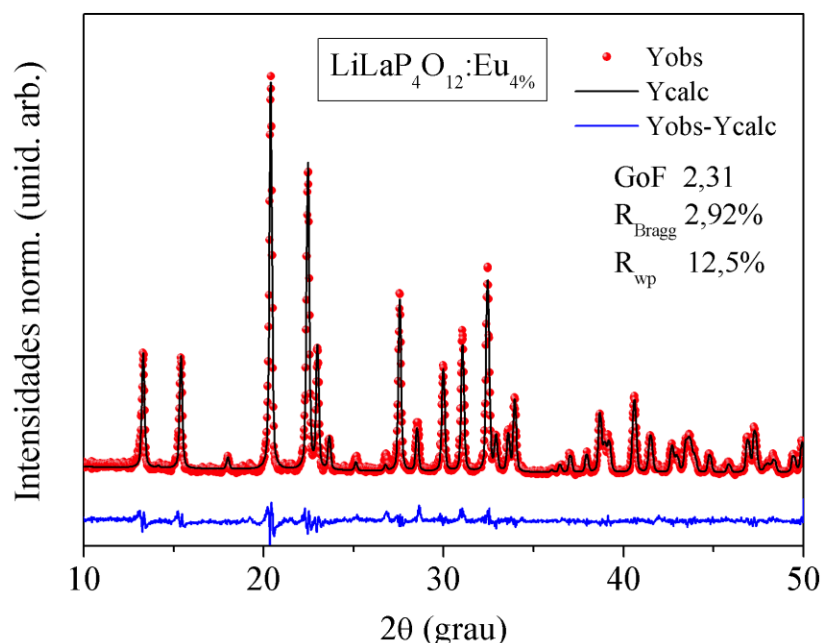


Figura 4.2 – Difratogramas experimental e calculado através do refinamento Rietveld para o $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}_{2\%}$.

4.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

As características micros estruturais, tais como morfologia e tamanho de partícula da amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}_{2\%}$, foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura e são mostradas nas Figuras 4.3(a), 4.3(b), 4.3(c) e 4.3(d). Dois tipos de formação de partículas podem ser observados: partículas nanométricas isoladas com tamanhos entre 10 e 100 nm e também aglomerados de partículas em forma de placas. Essa característica está relacionada ao método de produção Sol-gel. Alguns autores têm relatado a adição de surfactantes para evitar a formação de partículas aglomeradas, mas, as tentativas não foram bem sucedidas (Chaouchi *et*

al., 2012; Le, Thuc e Thuc, 2013; Mastuli *et al.*, 2012). O grau de aglomeração depende do efeito de colisão e coalescência das partículas, que estão diretamente relacionados com a temperatura e o tempo de síntese.

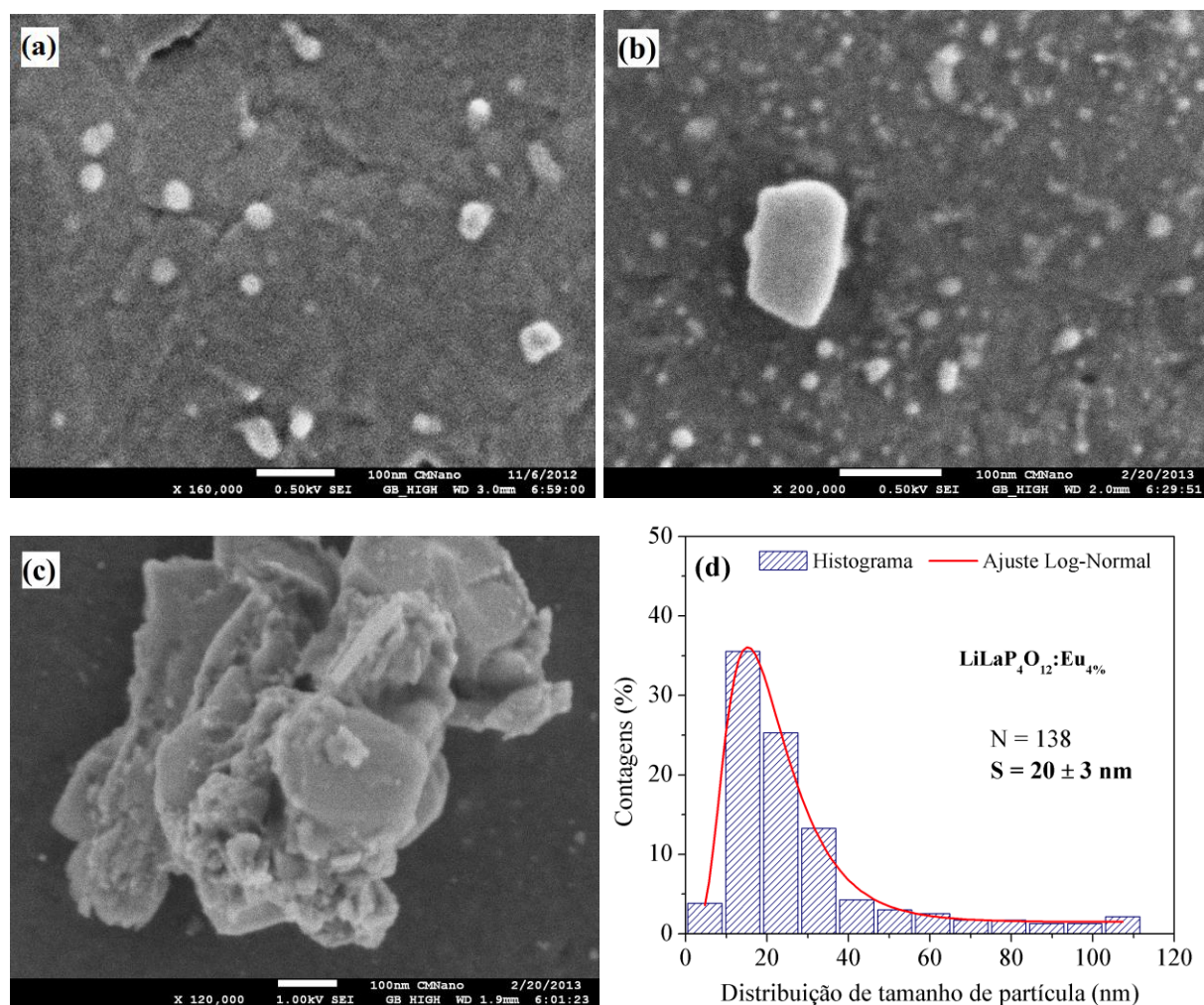


Figura 4.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}_{2\%}$ (a),(b) e (c). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula (b).

A produção das amostras do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ foi realizada com tempo de síntese de 4h, um tempo relativamente longo. Entretanto, a temperatura de 650 °C não pode ser considerada alta se comparada com outros materiais, mas, nesse caso, é suficiente para a criação dos aglomerados. A partir das partículas isoladas observadas nas imagens de microscopia, foi realizada uma contagem estatística para determinação do tamanho médio das partículas. A distribuição é mostrada na Figura 4.3(d). O N representa o número de partículas analisadas e o S é o tamanho médio da

distribuição. Observa-se que o máximo da distribuição é concentrada entre 10 e 30 nm; o ajuste com a função log-normal mostrou que o tamanho médio da distribuição é 20 ± 3 nm.

4.1.3 - Espectroscopia de fotoluminescência

Compostos fosfatos são bastante estudados principalmente por apresentarem propriedades luminescentes quando dopados com íons lantanídeos. A estrutura de bandas desses materiais é particularmente interessante pela alta eficiência de processos de transferência de carga entre a matriz cristalina e os níveis de energia dos centros luminescentes localizados dentro do *band gap* (Hachani *et al.*, 2010). Outra interessante propriedade dos compostos fosfatos é a alta transparência óptica, sendo maior que a maioria dos compostos óxidos (Ferhi, Horchani-Naifer e Férid, 2011). Poucos são as pesquisas que reportam às propriedades ópticas do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, o presente trabalho, publicado no ano de 2014, investigou os processos de transferência de carga nesse material (Andrade e Valerio, 2014).

O espectro de emissão do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}_{2\%}$ foi medido e as transições características do Eu^{3+} , $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0 - 4$) foram observadas. Essas emissões foram também estudadas por Blasse e Dirksen para a mesma matriz cristalina, os quais identificaram nesse estudo que o sítio de lantânio tem simetria C_2 , e, portanto, as transições do Eu^{3+} deveriam ser, por exemplo: uma para $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, três para $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e assim por diante. Entretanto, os autores observaram que o presença dessas transições apresenta dependência com a concentração de íons de Eu^{3+} na matriz, sugerindo a presença de íons de Eu^{3+} em ambientes com número de coordenação diferente (Blasse e Dirksen, 1982).

No espectro de emissão mostrado na Figura 4.4, ao menos duas emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (2,25 e 2,27 eV) são observadas. Essa condição só pode ocorrer se existirem íons de Eu^{3+} em dois sítios não equivalentes, uma vez que, a concentração de európio na amostra estudada nesse trabalho é de apenas 2%. Então, uma possibilidade é que parte dos íons de Eu^{3+} estejam localizados em regiões próximas a superfície das nanopartículas. Neste caso, uma distorção na simetria pode ser causada pelo grande número de íons na superfície com ligações incompletas, criando um campo cristalino na superfície das partículas que é diferente do *bulk* das partículas.

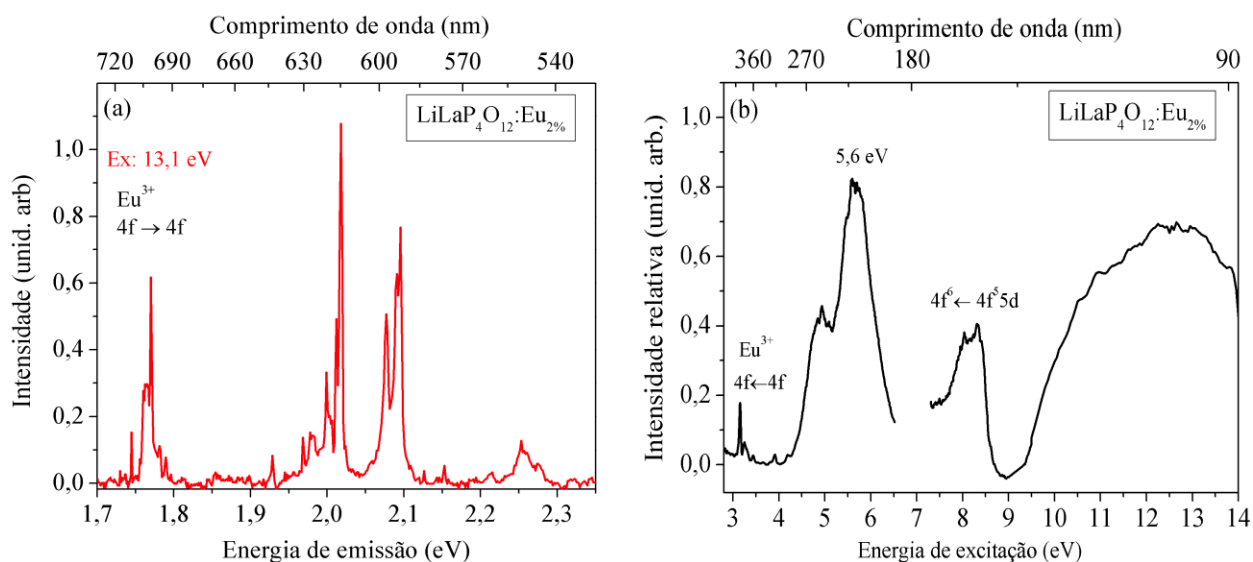


Figura 4.4 - Espectro de emissão (a) e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (b) da amostra de KMgF_3 dopada com Eu^{3+} .

Na Figura 4.4(b), a emissão fotoluminescente foi monitorada em função da energia de excitação entre 2,8 e 14,0 eV, intervalo de energia entre as regiões visível e ultravioleta de vácuo. O espectro, portanto, de excitação mostra as transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_7$ e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ entre 3,1 e 3,9 eV. Três bandas largas e intensas de excitação foram observadas em 4,9 eV, 5,6 e 8,2 eV. Além de uma banda larga começando em 9,0 eV. Esta última é referente à excitação de elétrons para a banda de condução (transição entre bandas). Esta absorção é então atribuída ao *band gap* do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, que está próximo dos valores observados para outras matrizes fosfatos.

A banda observada em 8,2 eV é devido à excitação dos estados $4f^5 5d$ do Eu^{3+} , similar ao reportado por Dorembos para o $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, sendo observada em 8,5 eV (Dorembos *et al.*, 2011). As bandas em 4,9 e 5,6 eV estão localizadas na região espectral em que a banda de transferência de carga é normalmente encontrada para materiais fosfatos do tipo: $\text{AREP}_4\text{O}_{12}$, sendo A um íon alcalino e RE um íon terra rara. No $\text{LiYP}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$, Dorembos e colaboradores identificaram a banda de transferência de carga em 6,2 eV (Dorembos *et al.*, 2011) e para o $\text{KEuP}_4\text{O}_{12}$, Zhu e colaboradores observaram essa banda em 5,44 eV (Zhu *et al.*, 2009).

4.2 - O Fluoreto de Bário (BaF_2)

4.2.1 - Difratomia de raios X e Refinamento Rietveld

Os resultados obtidos através da técnica de DRX foram utilizados para investigar e confirmar a formação da fase cristalina das amostras de BaF_2 . Os difratogramas mostrados na Figura 4.5 apresentam os resultados obtidos para amostras de BaF_2 produzidas em diferentes tempos (5, 15 e 30 min.) de tratamento hidrotérmico assistido por microondas, assim como, para uma amostra produzida sem o uso do tratamento hidrotérmico, a qual será chamada de STH (sem tratamento hidrotérmico) a partir deste ponto em diante.

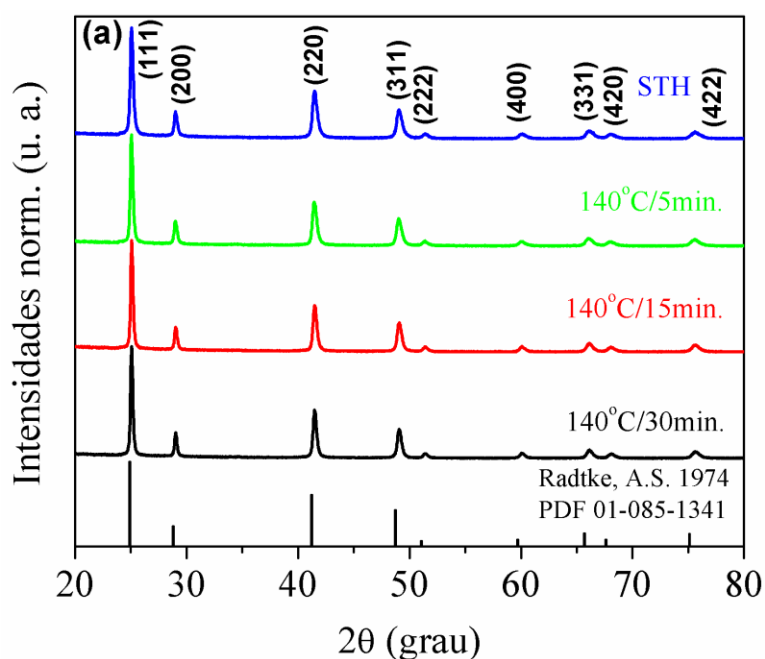


Figura 4.5 – Difrátograma de raios X medido em pressão atmosférica para as amostras de BaF_2 produzidas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico e também sem tratamento hidrotérmico.

Todos os picos de difração observados foram indexados à estrutura cúbica do BaF_2 tipo fluorita, pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, de acordo com a ficha cristalográfica PDF-01-085-1341. Picos de difração referentes às fases adicionais não foram observados em nenhuma das

amostras. Além disso, uma análise detalhada sobre os possíveis efeitos estruturais causados pelos diferentes tempos de tratamento hidrotérmico nas amostras também foram realizadas.

A Figura 4.6 mostra o pico de difração do plano (220) para todas as amostras de BaF₂ estudadas neste trabalho. É possível observar um estreitamento na largura do pico de difração relacionado ao aumento do tempo de tratamento hidrotérmico. Este comportamento pode ser atribuído ao crescimento do tamanho dos cristalitos, causado pela rápida taxa de nucleação durante o processo de formação das partículas, fato característico do método hidrotérmico assistido por microondas (Moreira, 2010). Os resultados mostrados na Figura 4.6, podem ainda, estar relacionados a um efeito de deformação (*strain*) na rede cristalina (Gonçalves *et al.*, 2012). Uma discussão detalhada sobre essas hipóteses foi realizada e é apresentada na sequência deste capítulo.

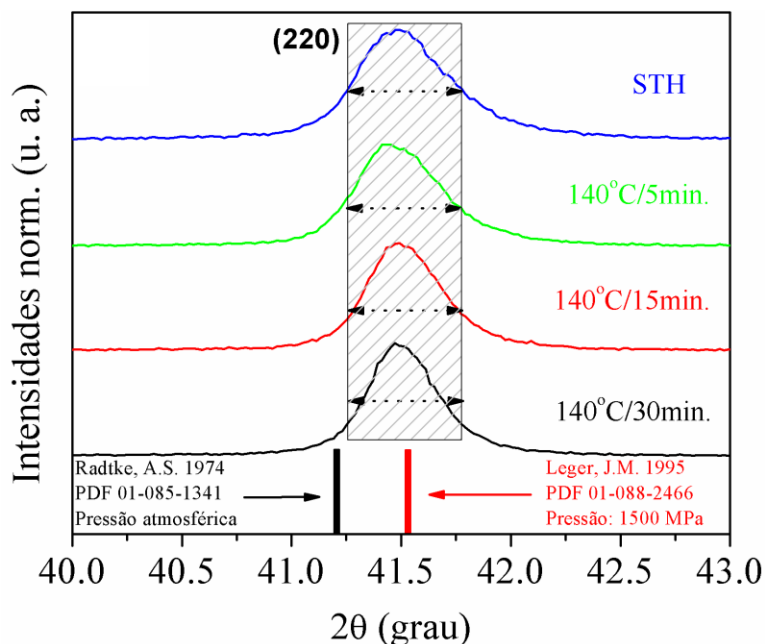


Figura 4.6 – Pico de difração do plano (220) para todas as amostras de BaF₂. O retângulo e as flechas em destaque entre $2\theta = 41.2 - 41.8^\circ$ ilustram a posição da largura a meia altura para a amostra STH em comparação com as demais, produzidas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

Ainda na Figura 4.6, pode-se observar que a posição de Bragg, ou posição de máximo do pico de difração, apresenta um deslocamento para maior ângulo em relação à posição esperada de acordo com o padrão reportado por Radtke et al. (Radtke e Brown, 1974), apesar de ambas terem

sido medidas sob pressão atmosférica. Entretanto, as posições de Bragg obtidas neste trabalho para as amostras de BaF_2 estão em melhor concordância com o padrão obtido por Leger et al. (Leger *et al.*, 1995) que utilizou amostras monocristalinas de BaF_2 medidas sob condições extremas de pressão a cerca de 1500 MPa. Ou seja, os resultados de difração obtidos neste trabalho para as amostras de BaF_2 sugerem que as partículas estão sob pressão, mesmo tendo sido medidas sob pressão atmosférica. Esta observação reforça a hipótese de que os cristalitos, e estendendo neste caso, a escala de partículas, estão sob a influência de um fator de microdeformação, também conhecido como *strain*.

Para descobrir qual o real motivo do deslocamento dos picos de difração nas amostras de BaF_2 , foi realizado um estudo através do método de refinamento Rietveld, no qual foram calculados os parâmetros de rede e demais parâmetros microestruturais para o conjunto de amostras BaF_2 . A Figura 4.7 mostra os difratogramas observado e calculado para a amostra de BaF_2 STH.

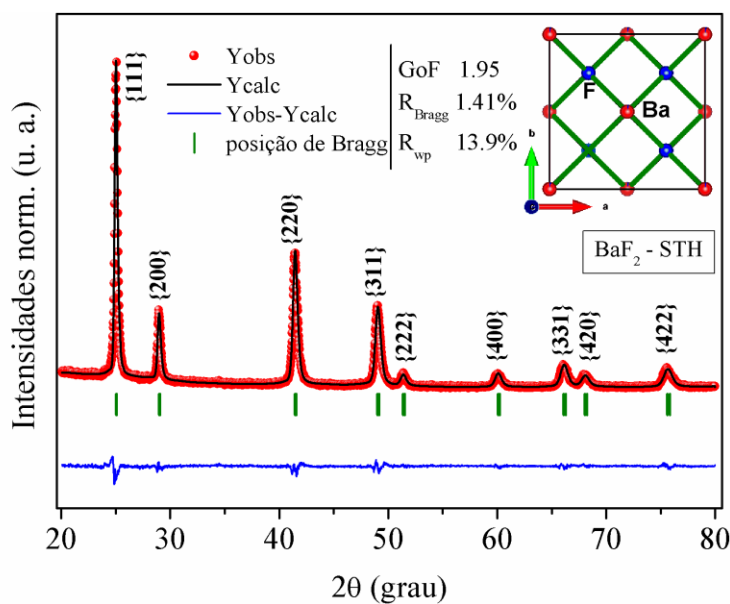


Figura 4.7 – Uso do método de refinamento Rietveld aplicado ao padrão de difração de raios X da amostra de BaF_2 STH. O *inset* mostra o arranjo da estrutura cristalina do BaF_2 .

Na Tabela 4.1 são mostrados os resultados obtidos a partir do refinamento Rietveld para todas as amostras, no entanto, os gráficos com os refinamentos das demais amostras não serão mostrados aqui, apenas para a amostra BaF_2 STH.

Tabela 4.1 – Parâmetros de rede obtidos a partir do refinamento Rietveld para as amostras de BaF₂ produzidas em diferentes tempos de tratamento hidrotérmico. A amostra produzida sem tratamento hidrotérmico é indicada como zero minuto.

Tempo de tratamento hidrotérmico (min.)	Parâmetro de rede (Å) a=b=c	S _{GoF}	R _{Bragg} (%)	R _{wp} (%)	Volume da célula (Å ³)
0	6,1564(2)	1,95	1,41	13,9	233,34(10)
5	6,1586(1)	2,18	2,35	13,7	233,59(9)
15	6,1591(1)	1,72	1,21	13,0	233,63(7)
30	6,1603(1)	2,16	2,30	13,1	233,78(7)

Os valores dos parâmetros de rede mostrados na Tabela 4.1, obtidos a partir do refinamento Rietveld, mostram um crescimento contínuo de 6,1564(2) para 6,1603(1)Å, ao passo que, o tempo de tratamento hidrotérmico aumenta de 0 para 30 minutos. Além disso, o volume da célula unitária segue a mesma tendência. Os parâmetros de rede obtidos mostraram ser menores do que o esperado para o BaF₂ em condições de equilíbrio termodinâmico. De acordo com o obtido por Radtke et. al, o valor esperado do parâmetro de rede para a estrutura cúbica do BaF₂ é 6,196Å (Radtke e Brown, 1974).

A contribuição de um fator de microdeformação auto induzida (ϵ), presente em compostos nanoparticulados, que pode ter sido gerado durante o processo de produção e formação dos cristalitos, foi avaliada através do formalismo de Williamson-Hall (Williamson e Hall, 1953). Assim, foram calculados os tamanhos de cristalitos (D) e discutida a contribuição desses parâmetros no alargamento e deslocamento dos picos de difração. Cada ponto do gráfico de cada amostra é referente a um pico de difração.

Para amostras que não apresentassem deformação, seria esperado um gráfico com um conjunto de pontos verticais e linearmente paralelos. Entretanto, o conjunto de pontos apresenta uma inclinação com coeficiente angular positivo e pode-se observar que o ajuste linear feito no conjunto de dados na Figura 4.8 para cada amostra de BaF₂ não intercepta todos os pontos, que neste caso, indica uma não homogênea distribuição de tamanho de cristalitos e a presença de microdeformação com caráter isotrópico (Khorsand Zak *et al.*, 2011; Gonçalves *et al.*, 2012).

A Figura 4.8 mostra o gráfico do *plot* de Williamson-Hall (*W-H plot*) para as diferentes amostras de BaF₂.

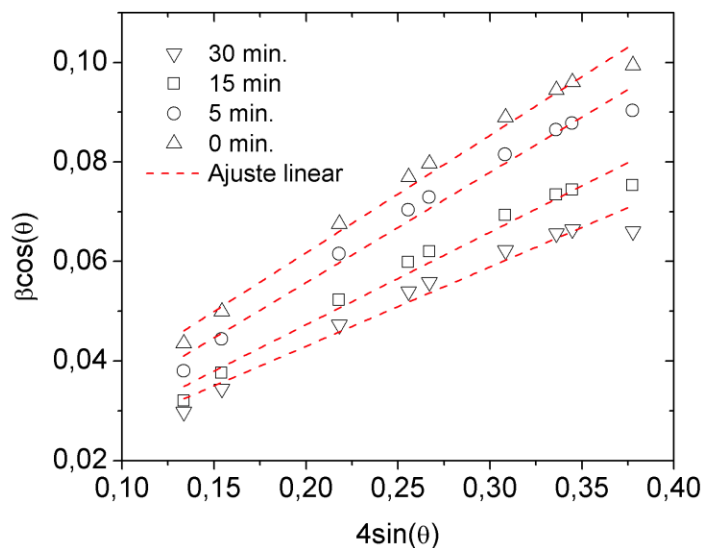


Figura 4.8 – Representação do W-H *plot* das diferentes amostras de BaF₂.

O tamanho de cristalito calculado a partir deste método para a amostra de BaF₂-STH foi de $41,5 \pm 0,3$ nm, enquanto que, para a amostra produzida com tempo de 5 minutos de tratamento hidrotérmico, o tamanho de cristalito foi estimado em $48,0 \pm 0,3$ nm e para a amostra produzida com 30 minutos, $64,0 \pm 0,4$ nm, mostrando que o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico favorece o processo de crescimento dos cristalitos, como citado anteriormente. O comportamento sistemático observado para o tamanho de cristalito e a tendência observada para os valores calculados de microdeformação são mostrados na Tabela 4.2 para um melhor entendimento da tendência observada nos resultados.

Tabela 4.2 – Tamanho de cristalito e valores de microdeformação obtidos a partir do formalismo de Williamson-Hall para as amostras de BaF₂.

Tempo de tratamento hidrotérmico (min.)	Tamanho de cristalito (nm)	Microdeformação (unid. arb.)
0	41,5(3)	$3,7 \times 10^{-3}$
5	48,0(3)	$3,5 \times 10^{-3}$
15	58,9(4)	$3,0 \times 10^{-3}$
30	64,0(4)	$2,7 \times 10^{-3}$

A razão para o crescimento do tamanho de cristalito está relacionada ao aumento dos tempos de tratamento hidrotérmico, que de fato, depende da probabilidade de colisões no processo de nucleação das partículas, ou seja, da taxa de cristalização do sólido. Como resultado,

um maior movimento dos átomos é atingido para tempos elevados de tratamento hidrotérmico, o que facilita um rápido arranjo da rede cristalina e, subsequente, coalescência das espécies químicas para formar aglomeração de partículas (Ehrman, 1999).

No gráfico do *plot* de W-H, mostrado na Figura 4.8, o coeficiente angular positivo indica que a rede cristalina das amostras de BaF_2 apresenta deformação expansiva (Gonçalves *et al.*, 2012; Khorsand Zak *et al.*, 2011). Observa-se ainda que, com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico de 5 para 30 minutos, o valor estimado da microdeformação diminuiu gradualmente, com subsequente aumento do tamanho de cristalito. O efeito observado é esperado e resulta da relaxação do volume da célula unitária dos nanocristais de BaF_2 com o aumento do tamanho de cristalito. O comportamento aqui demonstrado para as amostras de BaF_2 é similar ao observado por outros autores para nanopartículas de CoFe_2O_4 (El-Okr *et al.*, 2011).

4.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura

O aumento do tamanho de cristalito e diminuição da microdeformação, que levam ao crescimento do tamanho de partícula, foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV).

As imagens de MEV apresentadas na Figura 4.9 mostram diferentes formas e tamanhos de partículas. Na Figura 4.9(a) é possível observar que a amostra STH tem uma formação de partículas cúbicas bem definidas, característica de estruturas do tipo fluorita. Porém, as amostras produzidas com 5 e 15 minutos de tratamento hidrotérmico, mostradas nas Figuras 4.9(b) e 4.9(c) respectivamente, apresentaram a coexistência de partículas com formas cúbicas e esféricas, revelando um evidente processo de coalescência. Além disso, a amostra produzida com 30 minutos de tratamento hidrotérmico, como mostrado na Figura 4.9(d), mostrou partículas com formas predominantemente esféricas, resultado do tempo excessivo de tratamento hidrotérmico. A mudança de forma, cúbica para esférica, mostra que o sistema de tratamento hidrotérmico assistido por microondas pode ser usado em síntese de nanopartículas que exigem alto grau de controle de forma e tamanho. A mudança na forma das partículas, de cúbicas para esféricas, indica ainda uma mudança para estruturas de maior simetria e menor energia de superfície.

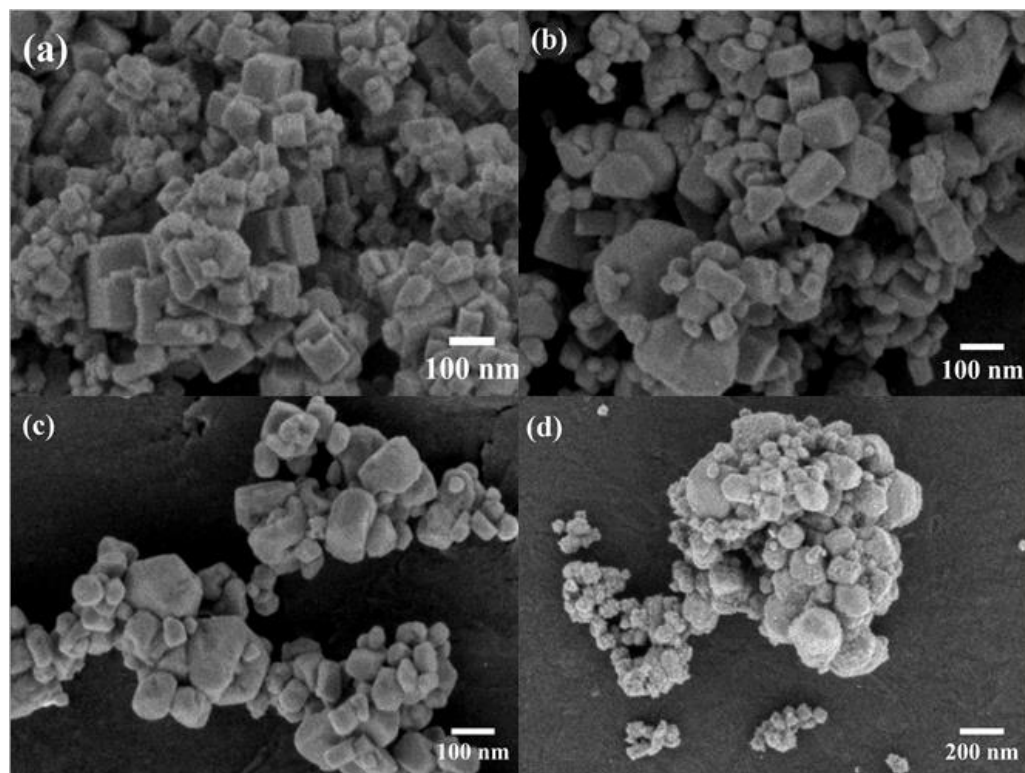


Figura 4.9 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as quatro amostras de BaF₂, STH (a), 5 min. (b), 15 min. (c) e 30 min. (d), mostrando a evolução morfológica da forma e tamanho das nanopartículas, resultado do tempo de tratamento hidrotérmico.

A partir das imagens de MEV, foram estimados os tamanhos de partículas das amostras de BaF₂. A Figura 4.10 mostra o histograma da distribuição do tamanho de partícula para as diferentes amostras de BaF₂. A distribuição de tamanho foi estimada usando uma função com ajuste log-normal (Branquinho *et al.*, 2013), em que N representa o número total de partículas analisadas para cada amostra e S representa o tamanho máximo médio do ajuste.

Os ajustes realizados a partir dos histogramas mostraram que o tamanho principal da amostra STH é de 39 ± 5 nm, que está dentro o valor obtido pelo formalismo de Williamson-Wall para o tamanho de cristalito desta amostra, revelando que a maioria das partículas é composta por apenas um cristalito. As demais amostras apresentaram tamanhos médios maiores e mostram tendência crescente em função do tempo de tratamento hidrotérmico, como já esperado. Os tamanhos de partículas obtidos por MEV foram maiores do que os tamanhos de cristalito obtidos através do método de Williamson-Hall a partir das medidas de DRX, mostrando que para as demais amostras de BaF₂, cada partícula é formada por mais de um cristalito (Wang *et al.*, 2007)

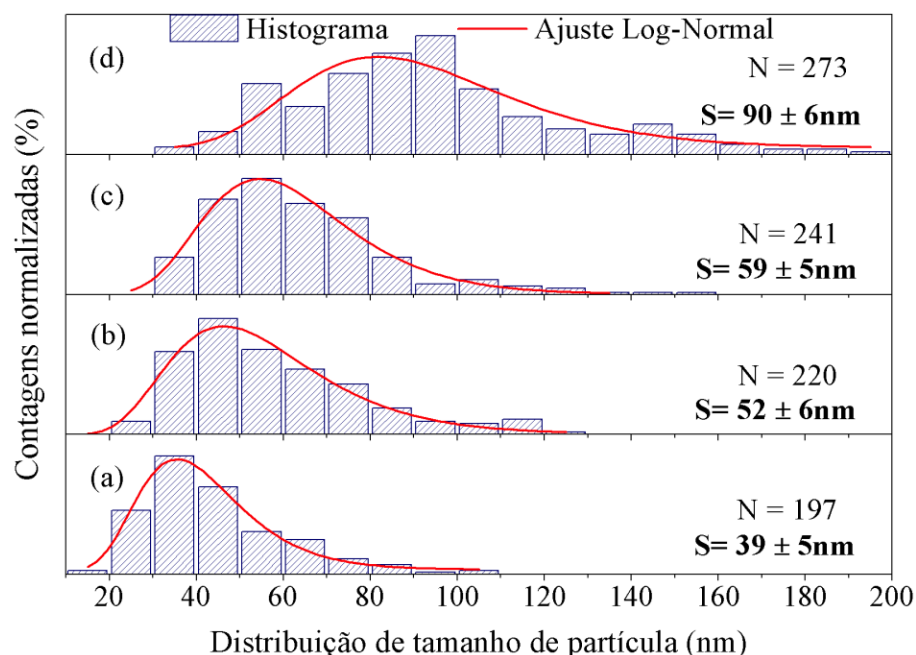


Figura 4.10 – Distribuição de tamanho de partícula das nanopartículas de BaF₂. (a) é referente à amostra STH, (b), (c) e (d) representam as amostras com tratamento hidrotérmico de 5, 15 e 30 minutos, respectivamente.

O gradual decréscimo da microdeformação em um fator de 1,6 vezes, acompanhado do aumento do tamanho médio das partículas de BaF₂, revelam que estas estão sob a presença de uma tensão superficial, mostrando ainda que, os efeitos de expansão e contração da rede cristalina são dependentes do tamanho de partícula (Apai *et al.*, 1979). Além disso, observações de recentes trabalhos têm mostrado que a taxa de crescimento de cristais dependem da microdeformação da rede cristalina (Harding, Freeman e Duffy, 2014). Portanto, as evidências apresentadas através das análises de DRX pelo método de Rietveld e, subsequentemente, pelo formalismo de Williamson-Hall, sugerem que a deformação da rede cristalina nas amostras de BaF₂ e consequente redução dos parâmetros de rede são induzidas por um efeito de tensão superficial (Huang, Thomson e Di, 2007).

Resultados de aumento dos parâmetros de rede para nanopartículas em compostos óxidos têm sido atribuídos, principalmente, a efeitos de superfície devido às interações de longo alcance do tipo forças de Coulomb, em que a energia de coesão da nanopartículas é alterada pela superfície (Sokolov *et al.*, 2014). Portanto, é factível considerar que a diminuição do tamanho de partícula resulta em um aumento da razão área-volume, que, como consequência, provoca o fenômeno de contração da rede cristalina e microdeformação nas amostras de BaF₂, como mostrado nas Tabelas 4.1 e 4.2 e representado graficamente na Figura 4.11.

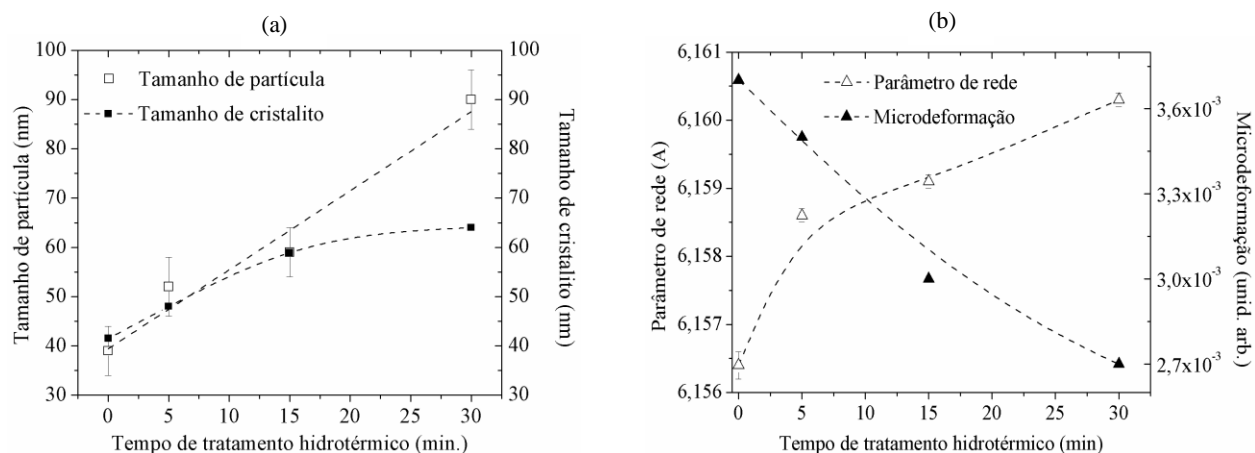


Figura 4.11 – (a) Representação gráfica dos resultados observados através do refinamento Rietveld, *plot* de Williamson-Hall e MEV. (b) A figura mostra o comportamento sistemático dos parâmetros microestruturais em função do tempo de tratamento hidrotérmico. As linhas tracejadas não representa um ajuste, mas apenas servem de guia para os olhos.

4.2.3 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A estrutura eletrônica e composição das nanopartículas de BaF₂ foram investigadas e analisadas através de medidas de Espectroscopia de Emissão de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). A Figura 4.12 mostra os espectros XPS da amostra BaF₂ – STH.

O espectro *survey* mostrado na Figura 4.12(a) confirma a presença dos elementos químicos Ba, F, O e C (este último devido ao substrato utilizado para deposição das amostras). A energia de ligação do orbital *1s* em 284,8 eV dos íons de carbono foi utilizada para correção de possíveis deslocamentos em energia (Thermo, 2016). Além disso, os espectros de alta resolução nas regiões dos orbitais *3d* do Ba, *1s* do F e *1s* do O também são mostrados nas Figuras 4.12(b), 4.12(c) e 4.12(d), respectivamente.

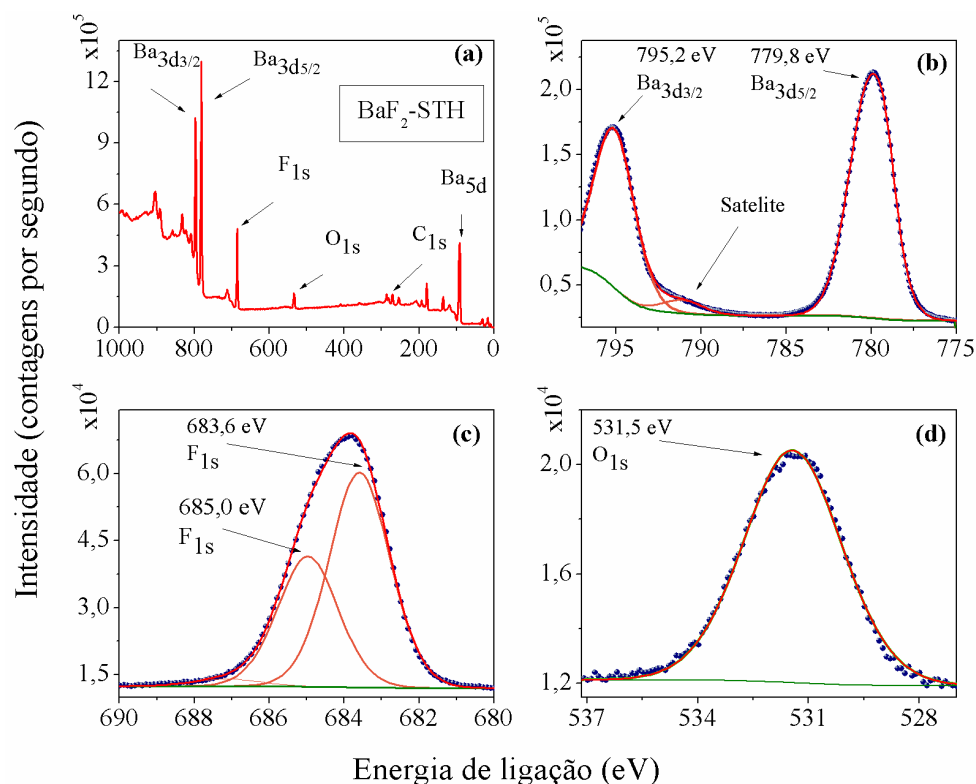


Figura 4.12 – Espectro XPS para a amostra de BaF_2 produzida sem tratamento hidrotérmico. Espectro de baixa resolução “survey” (a). Espectro de alta resolução para o $\text{Ba}3d$ (b), $\text{F}1s$ (c) e $\text{O}1s$ (d). Os pontos em azul representam os dados observados experimentalmente, a linha em vermelho representa o melhor ajuste das curvas, a linha laranja representa a decomposição a partir do ajuste e a linha verde escuro representa a linha de base.

Na Figura 4.12(b) observa-se dois picos referentes ao duplete $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ para os íons de Ba^{2+} (Moulder *et al.*, 1992). O ponto máximo do pico em 779,8 eV referente ao orbital $3d_{5/2}$ é consistente com o reportado para ligações entre os íons de bário e flúor no composto BaF_2 (Gauzzi *et al.*, 1990), como esperado; a componente em 795,2 eV referente ao orbital $3d_{3/2}$ apresenta energia de separação de 15,4 eV. Outro pico bem menos intenso pode ser observado em 791 eV, característico na região $3d$ do Ba devido a sua presença em alta concentração (Jong, *et al.*, 2009; Thermo, 2016).

O pico referente ao orbital $1s$ do F foi decomposto em um ajuste utilizando duas componentes, uma em 683,6 eV e outra em 685,0 eV. Para íons de flúor em um potencial químico uniforme, seria esperado a presença de apenas um pico XPS em 684,9 eV para o orbital $1s$ do flúor. Portanto, este deslocamento pode estar relacionado a presença de íons de flúor próximos a superfície das nanopartículas, considerando que os íons próximos a superfície das partículas apresentam ligações incompletas, que pode induzir um deslocamento na energia de

ligação. Outra possibilidade para a presença de duas componentes é a variação de energia nas ligações Ba – F de aproximadamente 1,0 eV (Moulder *et al.*, 1992).

Em 531,5 eV foi observado um pico XPS de baixa intensidade atribuído a energia de ligação do orbital *1s* do oxigênio referente às ligações C – O (Thermo, 2016), que podem ser provenientes da fita de carbono utilizada para deposição das amostras. O pico em 531,5 eV pode ainda ser atribuído a presença de carbonatos (Moulder *et al.*, 1992) que não foram totalmente eliminados da amostra durante o processo de eliminação da matéria orgânica, que neste caso se refere a lavagem, centrifugação com água deionizada e secagem à 90 °C.

A partir dos espectros XPS de alta resolução das regiões selecionadas, a porcentagem das quantidades atômicas para cada elemento foi determinada. Para efeito de comparação, a análise por XPS também foi realizada em uma amostra de origem monocristalinas produzida pelo método Czochralski com atmosfera controlada com baixo índice de contaminação por oxigênio.

Na Tabela 4.3 é mostrada a porcentagem determinada a partir dos resultados de XPS. A incerteza estimada para estas comparações é de 2-5% (Evans, 1992; Gao, Xie e Li, 2006).

Tabela 4.3 – Concentração dos íons medido por XPS para as diferentes amostras de BaF₂. As medidas foram realizadas para a amostra produzida sem tratamento hidrotérmico, para as amostras produzidas com 5 e 30 minutos de tratamento hidrotérmico e, para comparação, também foi realizada a medida de XPS em uma amostra monocristalinas.

Amostra	Elemento químico (%)		
	Bário (Ba)	Flúor (F)	Oxigênio (O)
BaF ₂ _STH	25,21	60,18	14,61
BaF ₂ _5min.	25,88	58,97	15,14
BaF ₂ _30min.	25,88	61,07	13,03
BaF ₂ _Cristal	26,73	58,81	14,46

A comparação das quantidades observadas para todas as amostras não mostram valores discrepantes além do admitido pela incerteza. Outra observação é que para todas as amostras a relação de proporcionalidade de uma quantidade de bário para duas de flúor esteve próxima do esperado. A qualidade da composição química das amostras produzidas pelo método hidrotermal e também sem tratamento hidrotermal se mostrou igual a da amostra monocristalinas produzida pelo método Czochralski, mostrando que as amostras produzidas neste trabalho apresentam boa qualidade química. Estes resultados corroboram com as análises feitas por DRX. Além disso, as quantidades de oxigênio obtidas mostram que não se pode afirmar neste caso, que as amostras

sejam totalmente livres de contaminação por oxigênio estrutural. Por outro lado, a ausência de um pico XPS referente a uma energia de ligação metal-oxigênio reforça a afirmação que o oxigênio observado não pertence às amostras.

4.2.4 - Espectroscopia de fotoluminescência

As transições eletrônicas inter-bandas dos compostos fluoretos produzidos neste trabalho foram estudadas através de experimentos de espectros de emissão e varredura em energia de excitação no intervalo de 1 a 15 eV, respectivamente. Foram investigadas as energias de absorção do *band gap* e também energia de formação de *exciton* auto-armadilhado (*Self-Trapped Exciton - STE*) para as amostras de BaF₂ produzidas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico.

A Figura 4.13 mostra os espectros de emissão das amostras de BaF₂. Esta emissão é devido a recombinação do *exciton* auto-armadilhado, sendo uma emissão intrínseca característica do BaF₂ em aproximadamente 4,1 eV ~ (310 nm) (Kirm *et al.*, 2002).

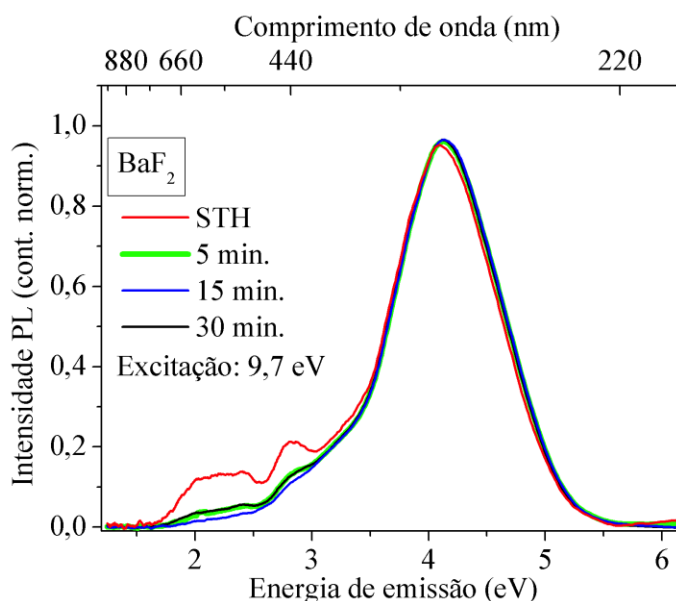


Figura 4.13 – Espectro de emissão das amostras de BaF₂ produzidas sob diferentes condições de síntese e tempos de tratamento hidrotérmico. Os espectros foram normalizados para fins de comparação na posição das emissões.

A emissão por *exciton* do BaF₂ é caracterizada pela recombinação radiativa de um par elétron-buraco ligado após um processo de ionização no material. Ou seja, para que esta emissão seja observada é preciso que a energia de excitação seja suficiente para criar um par elétron-

buraco, que por interação Coulombiana permanecerá ligado (Tuller, 1997). Logo, não é esperado que haja emissão associada ao *exciton* para energias de excitação menores.

Na Figura 4.13 pode-se ainda observar que não ocorrem mudanças na energia de emissão associada ao *exciton* em torno de 4,1 eV. Por outro lado, duas emissões menos intensas entre 1,7-3,0 eV foram observadas em todas as amostras, sendo mais evidentes para a amostra com menor tamanho médio de partícula, como discutido na seção dos resultados de análise estrutural. Essas duas emissões também foram observadas por Kirm e colaboradores em amostras monocristalinas de BaF₂ excitadas com fótons de alta energia da ordem de keV e são correspondentes a então chamada luminescência intra-banda, quando transições de elétrons ocorrem dentro da banda de condução e/ou dentro da banda de valência (Kirm *et al.*, 2001). Outra possibilidade para essas emissões é a presença de centros de cor nas amostras de BaF₂. Estes foram investigados por Chen e colaboradores com o estudo da estrutura eletrônica do BaF₂ através do cálculo da densidade total de estados (*Density of State* – DOS). Os autores realizaram simulações e previram a existência desses centros em E_c-1,91 eV (F), E_c-1,89 eV (F⁺), E_c-2,13 eV (F_A) e em E_v+0,98 eV (V), sendo E_c a energia da banda de condução e E_v a energia da banda de valência. Os autores ainda calcularam o valor de *band gap* para o BaF₂ como sendo 10,6 eV (Chen, Lin e Jing, 2002).

Na Figura 4.14(a) são mostrados os gráficos dos espectros de excitação das amostras de BaF₂. As curvas foram obtidas monitorando a emissão integral do BaF₂, mostrada na Figura 4.13. Uma banda larga formada por ao menos dois picos é observada entre 9,2 e 15,0 eV. A primeira banda de excitação, centrada em 9,8 eV, é atribuída a energia de formação do *exciton*, identificada no gráfico como E_c. A segunda banda centrada em 10,7 eV, identificada com E_g, representa a energia de máxima absorção pelo *band gap* do BaF₂ (Hamada, 1994; Rodnyi *et al.*, 2005). Entre 13,0 e 15,0 eV, outras bandas de excitação são observadas, sendo mais evidentes para a amostra produzida com 30 minutos de tratamento hidrotérmico. Estas bandas são atribuídas a excitações secundárias a partir do nível de caroço do Ba²⁺5p para a banda de condução, levando o bário ao estado 3+ momentaneamente. O buraco gerado no nível de caroço então recombina radiativamente com um elétron da banda de valência, dando origem a secundários estados de *excitons* auto-armadilhados (Tuller, 1997).

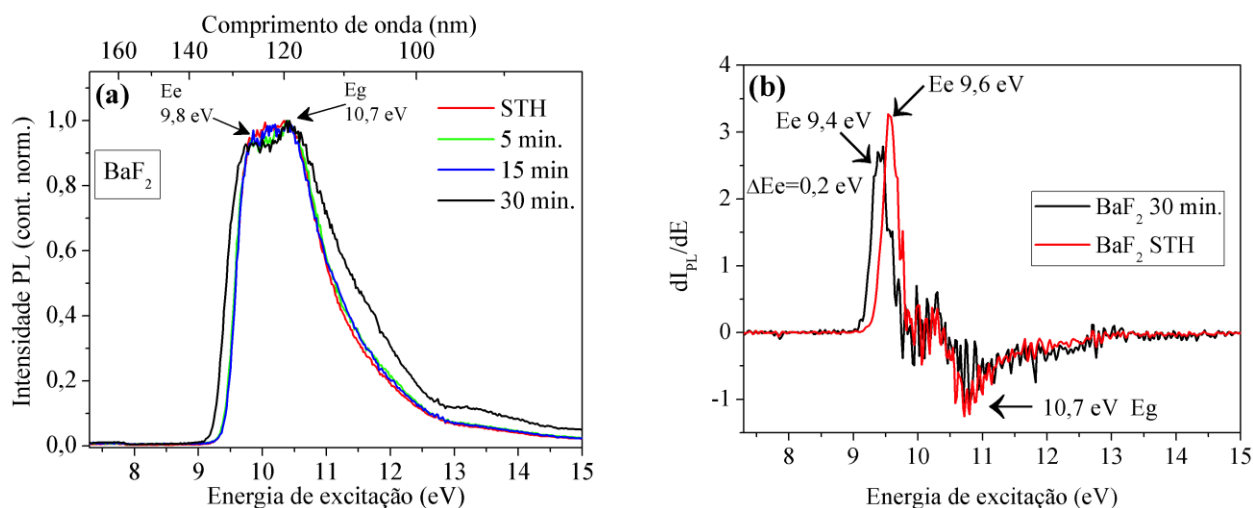


Figura 4.14 – Espectro de excitação na região do ultravioleta de vácuo em torno do *band gap* e energia de excitação do *exciton* (a). Derivada da intensidade do espectro PL em função da energia de excitação (b).

A Figura 4.14(b) mostra a derivada da intensidade PL do espectro de excitação mostrado na Figura 4.14(a). Neste gráfico, optou-se por comparar apenas duas amostras para melhor distinção do que se quer observar, a amostra produzida sem tratamento hidrotérmico e a amostra produzida com 30 minutos de tratamento hidrotérmico, ou seja, as amostras com menor e maior tamanhos de partícula, respectivamente.

O ponto máximo da derivada mostrada na Figura 4.14(b) representa o ponto de inflexão das curvas de excitação, mostrando mais claramente que existe uma diferença na energia de formação do *exciton*, e que essa diferença está de alguma forma relacionada com o tamanho de partícula das amostras. Por outro lado, observa-se ainda que, o ponto mínimo da derivada, referente ao máximo da curva de excitação, não apresenta deslocamentos, mostrando que a absorção do *gap* não é influenciada por possíveis efeitos de tamanho de partícula obtidos neste trabalho, de acordo com o mostrado anteriormente nas Figuras 4.9 e 4.10. Comportamentos similares foram observados em nanopartículas de CaF₂ por Vistovsky e colaboradores. O deslocamento na energia de excitação do *exciton* ($h\nu < E_g$) é explicado pelo aumento do coeficiente de absorção para amostras com tamanho médio de partícula maiores que 100 nm, que leva em consideração a razão entre o tamanho das nanopartículas e a distância de separação do elétron e do buraco, sendo a distância de separação dependente da energia cinética do elétron (Vistovsky *et al.*, 2012).

4.3 – O Fluoreto de Lítio e Ítrio (LiYF_4)

4.3.1 – Difratometria de raios X e Refinamento Rietveld

Alguns trabalhos têm reportado a produção de micro e nanocristais de LiYF_4 produzidos através de métodos hidrotermais sem o uso de microondas como fonte de aquecimento do sistema hidrotérmico, também conhecidos como hidrotérmico convencional. Resultados obtidos por outros autores mostram que a formação estrutural do LiYF_4 depende dos tempos de tratamento hidrotérmico (Zhang *et al.*, 2014). Curtos tempos de síntese hidrotérmico convencional têm favorecido reações incompletas e a formação de estruturas mistas formadas por $\text{LiF} + \text{YF}_3 + \text{LiYF}_4$, sendo então, necessário o uso de tempos longos de tratamento hidrotérmico, geralmente entre 6 e 24 h sob intervalos de temperatura que variam de 120 a 240 °C (Gao *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2014).

Neste trabalho, através do método hidrotérmico assistido por microondas, as amostras de LiYF_4 foram produzidas com tempo de 15 minutos de tratamento hidrotérmico com temperatura de patamar de 140 °C. Os difratogramas de raios X das amostras são mostrados na Figura 4.15.

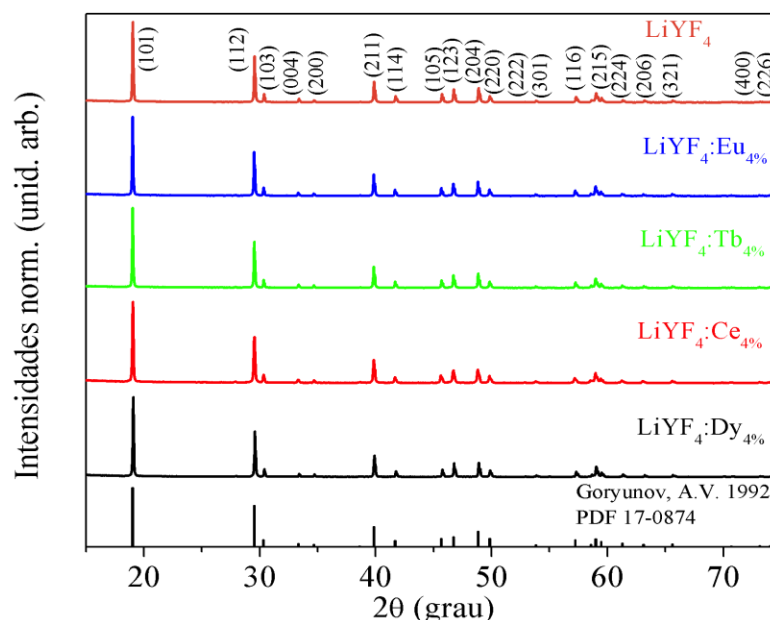


Figura 4.15 – Padrão de difração de raios X das amostras de LiYF_4 não dopadas e dopadas com 4 mol% de Dy^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} . O tempo de síntese hidrotérmico usado em todas as amostras foi 15 minutos.

Nos difratogramas da Figura 4.15, os picos de difração foram indexados referentes à fase tetragonal com grupo espacial I41/a(88) do LiYF_4 , de acordo com a ficha cristalográfica PDF-17-0874. As amostras dopadas com os íons terras raras európio (Eu^{3+}), térbio (Tb^{3+}), cério (Ce^{3+}) e disprosio (Dy^{3+}) também apresentaram a formação da fase tetragonal do LiYF_4 , sem a presença de picos de difração referentes a fases cristalinas adicionais, indicando que o processo de dopagem foi eficiente, sem formação aparente de segregados. Entretanto, esta não é uma afirmação incontestável, pois a técnica de difração de raios X não apresenta sensibilidade suficiente para detectar a formação de fases secundárias em baixíssimas concentrações. A Figura 4.15 mostra ainda que análises de DRX indicam que as amostras apresentam alta ordem cristalina, sendo os picos de difração estreitos, intensos e o difratograma apresenta baixo *background*.

Análises através do método de refinamento Rietveld foram realizadas nas amostras de LiYF_4 com o objetivo de investigar possíveis alterações microestruturais que não foram observadas no padrão de difração de raios X. A análise é mostrada na Figura 4.16.

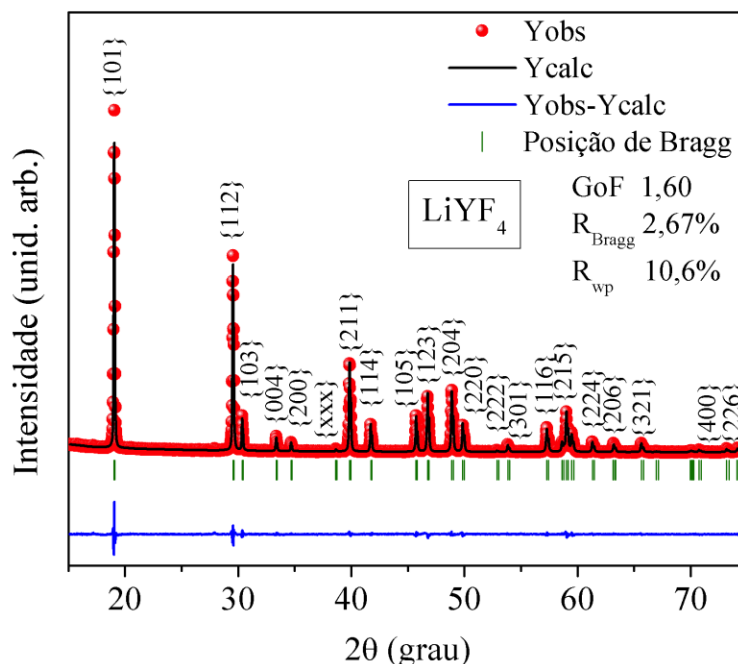


Figura 4.16 - Uso do método de refinamento Rietveld aplicado ao padrão de difração de raios X da amostra de LiYF_4 .

Na Figura 4.16, observa-se pela linha que representa a diferença dos dois gráficos (Yobs - Ycalc), que o padrão calculado está em boa concordância com o obtido experimentalmente. Os parâmetros de qualidade e confiabilidade do ajuste também são mostrados no gráfico.

O método de refinamento também foi utilizado para as amostras dopadas com os íons terras raras, entretanto, para as outras amostras são mostrados apenas os dados estruturais e parâmetros de qualidade do refinamento. Estes dados são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld nas amostras de LiYF₄ pura e dopadas.

Amostra	Parâmetro de rede (Å)			S_{GoF}	R_{Bragg} (%)	R_{wp} (%)
	a = b	≠ c				
LiYF ₄	5,169442(8)	10,734433(73)		1,6	2,67	10,6
LiYF ₄ :Eu ₄ %	5,171179(10)	10,750003(91)		2,0	3,98	13,8
LiYF ₄ :Tb ₄ %	5,170380(9)	10,742831(85)		1,8	4,04	13,3
LiYF ₄ :Ce ₄ %	5,172830(15)	10,764878(138)		2,6	4,78	15,9
LiYF ₄ :Dy ₄ %	5,169937(10)	10,738853(89)		2,0	3,67	13,7
LiYF ₄ -Crystal (Goryunov <i>et al.</i> , 1992)	5,1710(5)	10,7484(5)		--	--	--

Os valores dos parâmetros de rede obtidos para o conjunto de amostras dopadas e não dopada mostram estar em concordância com valores obtidos para a estrutura tetragonal de monocristais de LiYF₄ (Goryunov *et al.*, 1992). Os parâmetros de rede da amostra dopada com Ce³⁺ são ligeiramente maiores do que o esperado. Este fato pode estar relacionado ao maior raio iônico do Cério em relação ao Ítrio com o mesmo número de coordenação e mesmo estado de valência.

4.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

O estudo da formação morfológica da microestrutura das partículas de LiYF₄ foi realizado por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.17(a) mostra uma imagem de microscopia em modo de alta resolução para a amostra de LiYF₄ não dopada, na qual observa-se uma formação predominantemente de octaedros, característicos da fase tetraédrica do LiYF₄.

A Figura 4.17(b) mostra a distribuição de tamanho de partículas feita a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens de microscopia. Para uma melhor representação do tamanho das partículas, optou-se por medir o maior e o menor eixo de cada partícula separadamente, mostrando assim, duas distribuições de tamanho, uma para o eixo maior e outra para o eixo menor. O ajuste da distribuição de tamanho de partícula foi realizado usando a função Log-Normal por apresentar perfil similar ao comportamento da distribuição (Branquinho *et al.*, 2013).

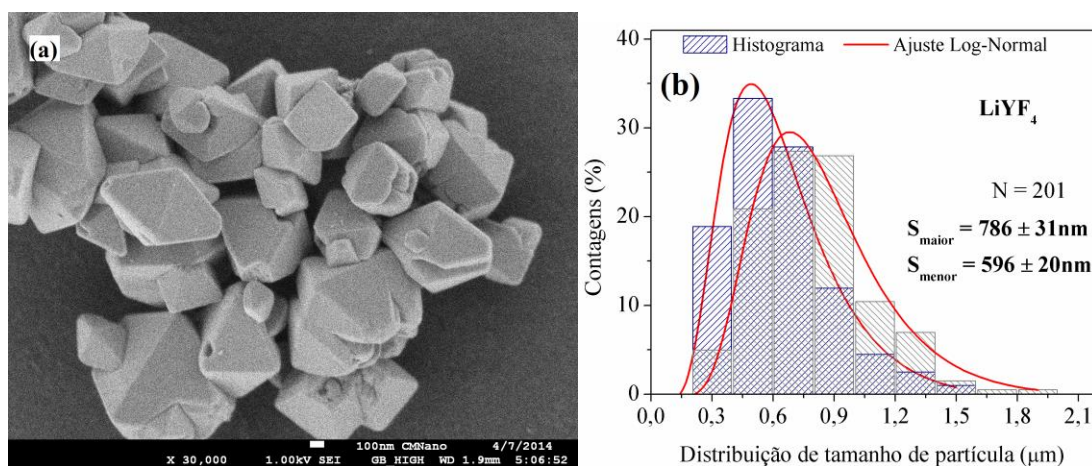


Figura 4.17 – Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução para a amostra de LiYF_4 não dopada (a). Histograma que representa a distribuição de tamanho de partícula realizada a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).

Ainda na Figura 4.17(b), o N representa o número de partículas observadas e o parâmetro S representa o tamanho médio da distribuição. Os valores para os tamanhos de partícula da amostra não dopada de LiYF_4 mostram que a formação tem caráter sub micrométrico, com tamanho de partícula de $786 \pm 31 \text{ nm}$ para o eixo maior e $596 \pm 20 \text{ nm}$ para o eixo menor.

A Figura 4.18(a) mostra a forma da amostra de $\text{LiYF}_4:\text{Tb}_{4\%}$, na qual observa-se as mesmas características observadas para a amostra não dopada, indicando que o processo de dopagem não altera a formação morfológica das partículas.

O tamanho médio estimado através da distribuição de tamanho, mostrado na Figura 4.18(b), foi de $895 \pm 62 \text{ nm}$ para o eixo maior e $489 \pm 33 \text{ nm}$ para o eixo menor das partículas, apresentando, assim como a amostra não dopada, uma formação sub micrométrica. Considerando que a dopagem não altera a formação microestrutural das partículas de LiYF_4 , o estudo através da

microscopia eletrônica foi realizado apenas para a amostra não dopada e para a amostra dopada com térbio.

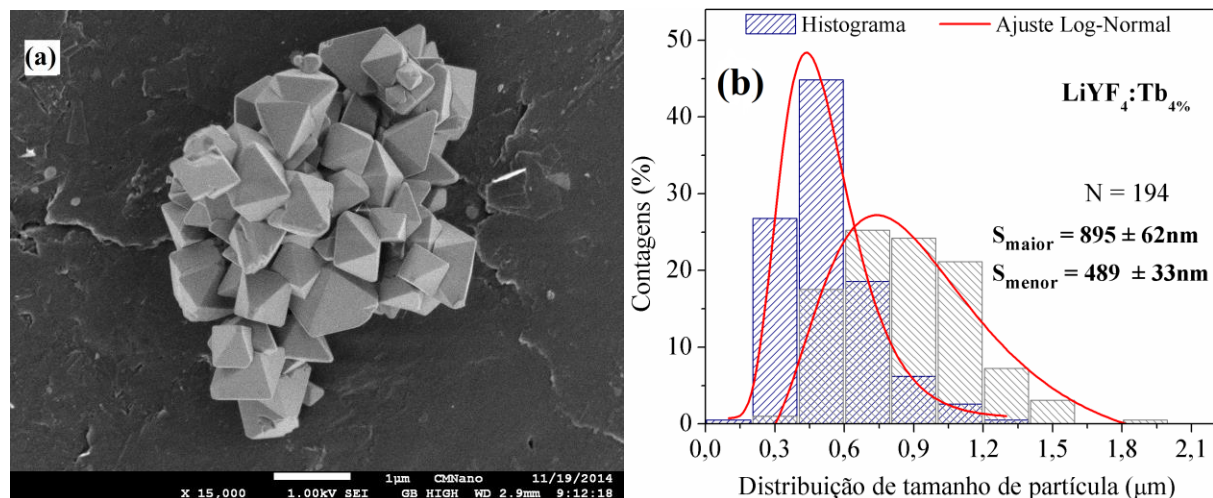


Figura 4.18 – Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução para a amostra de LiYF_4 dopada com térbio (a). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula realizada a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).

Fazendo uma análise através da razão de aspecto, dividindo o valor do tamanho do eixo maior pelo valor do tamanho do eixo menor das partículas para as duas amostras, obtêm-se que a razão de aspecto (desconsiderando as incertezas) para a distribuição de tamanho da amostra não dopada é $\sim 1,31$, enquanto que para a amostra dopada, a razão de aspecto é $\sim 1,83$. Essa diferença se deve ao fato da amostra dopada apresentar formação das partículas (octaedros) mais definidas em relação a amostra não dopada.

A diferença observada na definição dos contornos entre as amostras pura e dopada pode estar relacionada indiretamente ao processo de dopagem, porém, estudos têm mostrado que o principal parâmetro responsável pela completa formação dos micro cristais octaédricos de LiYF_4 é o tempo de síntese hidrotermal (Zhang *et al.*, 2014).

A formação morfológica é também resultado da configuração termodinâmica de menor energia de cada sistema, em que a forma da partícula é determinada pela energia de superfície, sendo que, o sistema tenderá ao equilíbrio termodinâmico quando a energia livre de Gibbs for mínima. Relacionando esta afirmação com o observado para as amostras de LiYF_4 , pode-se afirmar que a dopagem altera a configuração termodinâmica no processo de formação das

partículas. Ou seja, para a amostra dopada, a condição de equilíbrio termodinâmico é alcançada mais rapidamente do que para a amostra não dopada, já que os parâmetros de síntese utilizados foram os mesmos nos dois casos.

4.3.3 - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

O estudo da estrutura eletrônica e composição das partículas de LiYF_4 foi realizado através de medidas de XPS. O objetivo dessas análises na amostra de LiYF_4 foi investigar a presença de algum elemento químico que pudesse estar presente em pequenas quantidades na estrutura do material, tendo em vista a limitação da técnica de difração de raios X para esta finalidade. Usou-se também a técnica de XPS para investigar a presença de oxigênio estrutural, que pode ter sido incorporado na matriz cristalina durante o processo de crescimento das partículas no tratamento hidrotérmico. Como o objetivo do estudo através da técnica de XPS não compreendeu, neste trabalho, a identificação e quantificação dos elementos dopantes utilizados, optou-se por analisar apenas a amostra não dopada, que é mostrada na Figura 4.19.

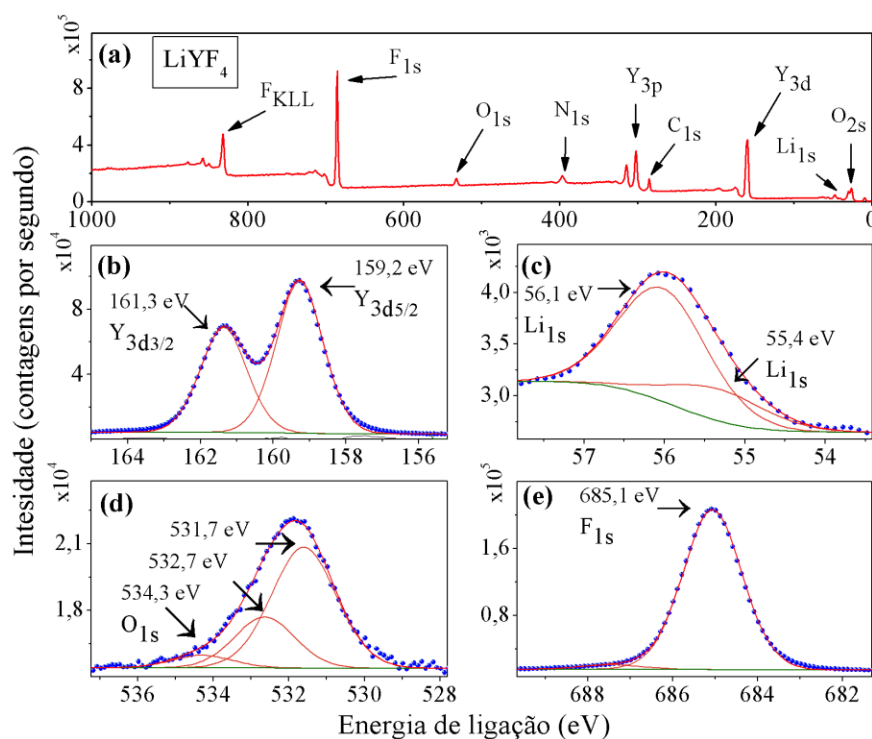


Figura 4.19 – Espectros XPS da amostra não dopada de LiYF_4 . Espectro de baixa resolução “survey” (a). Espectro de alta resolução para o Y3d (b), Li1s (c), O1s (d) e F1s (e). Os pontos em azul representam os dados experimentais, a linha em vermelho representa ajuste das curvas, a laranja representa a decomposição a partir do ajuste e a linha verde representa a linha de base.

O espectro *survey* mostrado na Figura 4.19(a) identificou a presença dos elementos químicos Y, Li, F, O, N e C. A presença de carbono está relacionada ao substrato utilizado para deposição das amostras. O nitrogênio identificado é atribuído a grupos nitratos que não foram eliminados totalmente durante o processo de lavagem da amostra após o tratamento hidrotérmico.

A energia de ligação do orbital *1s* em 284,8 eV dos íons de carbono foi utilizada para correção de possíveis deslocamentos em energia (Thermo, 2016). Além disso, os espectros de alta resolução nas regiões dos orbitais *3d* do Y, *1s* do Li, *1s* do O e *1s* do F também são mostrados nas Figuras 4.19(b), 4.19(c), 4.19(d) e 4.19(e), respectivamente.

Na Figura 4.19(b), os picos de XPS referentes ao dubleto *3d_{3/2}* e *3d_{5/2}* do íon de Y³⁺ com energias de ligação 161,3 e 159,2 eV, são referentes à ligação entre o ítrio e o flúor (Moulder *et al.*, 1992). Os valores são consistentes com resultados obtidos em monocristais de LiYF₄ (Maślankiewicz e Szade, 2011; Moulder *et al.*, 1992). Na Figura 4.19(c) é mostrado o pico XPS referente ao orbital *1s* do Li⁺. O ajuste foi realizado com duas componentes; o pico intenso centrado em 56,1 eV é referente a energia de ligação entre íons de lítio e flúor (Moulder *et al.*, 1992; Thermo, 2016), o pico pouco intenso em 55,4 eV pode ser referente a ligação do Lítio com hidroxilas ou íons de oxigênio (Moulder *et al.*, 1992). Contudo, no LiYF₄ a energia de ligação do orbital *1s* do Lítio foi observada em 55,8 eV (Maślankiewicz e Szade, 2011), mesma energia observada para o pico não decomposto do Lítio neste trabalho.

Em 531,7 e 532,7 eV foram observados dois picos XPS atribuídos à energia de ligação do orbital *1s* do oxigênio referente a ligações C – O (Thermo, 2016), que podem ser provenientes da fita de carbono utilizada para deposição das amostras ou podem ainda ser devido à presença de íons carbonatos (Moulder *et al.*, 1992) que não foram totalmente eliminados na lavagem da amostra, assim como o pico em 534,3 eV, atribuído a presença de moléculas de nitratos. A energia de ligação para o orbital *1s* do flúor foi observada em 685,1 eV e está de acordo com o observado em monocristais de LiYF₄ (Maślankiewicz e Szade, 2011), sendo este valor referente a energia de ligação do Flúor com íons metálicos (Thermo, 2016). A presença de flúor orgânico não foi identificada, já que este deveria exibir uma componente entre 688,0 – 689,0 eV (Thermo, 2016).

A partir dos espectros de alta resolução XPS, mostrados nas Figuras 4.19(b) – 4.19(e), é mostrado na Tabela 4.5 a percentagem da concentração atômica dos elementos constituintes da

matriz do LiYF_4 . O cálculo levou em consideração que o oxigênio identificado é pertencente a matriz do material.

Tabela 4.5 – Concentração dos íons medido por XPS para a amostras de LiYF_4 . A medida foi realizada para a amostra não dopada.

Amostra	Elemento químico (%)			
	Ítrio (Y)	Lítio (Li)	Flúor (F)	Oxigênio (O)
LiYF_4	19,65	8,99	64,18	7,16

Observa-se na Tabela 4.5 que a concentração de oxigênio é aproximadamente 50% menor do que o observado nas amostras de BaF_2 . Esta diferença pode ser um efeito relacionado ao tamanho das partículas observadas. Para a amostra de LiYF_4 , o tamanho submicrométrico e a presença de aglomerados de partículas podem ter diminuído a interação do feixe de raios X com a fita de carbono usada para deposição das amostras, visto que a profundidade de penetração do feixe de raios X na amostra foi de 10 nm.

4.3.4 – Espectroscopia de fotoluminescência

Materiais que apresentam largo *band gap*, assim como os compostos fluoretos, são interessantes para aplicações em luminescência por serem sintonizáveis por efeito da incorporação de íons dopantes ativadores (Krupa e Queffelec, 1997). Dentre as matrizes cristalinas baseadas em compostos fluoretos, o LiYF_4 é um dos materiais mais promissores para esse tipo de aplicação, devido à alta estabilidade química (Maślankiewicz e Szade, 2011) e forte acoplamento entre os níveis de energia da matriz e os estados excitados dos íons terras raras (Krupa e Queffelec, 1997). Assim, as transições eletrônicas intra e inter-bandas do LiYF_4 foram estudadas, nesse trabalho, através da espectroscopia de emissão e excitação no intervalo de 1 a 15 eV. Essa região compreende desde o infravermelho próximo até o ultravioleta de vácuo (UVV), na qual estão compreendidos os estados fundamental e excitados dos íons terras raras, transições de elétrons de valência para a banda de condução (*bandgap*), *exciton* e *exciton* auto-armadilhado e também transições de elétrons de caroço.

As Figuras 4.20(a) e 4.20(b) mostram os espectros de emissão de excitação da amostra de LiYF_4 não dopada. O espectro de emissão é mostrado para duas energias de excitação, 6,3 eV, energia menor que o *band gap* e 11,0 eV, energia próxima ao *band gap*.

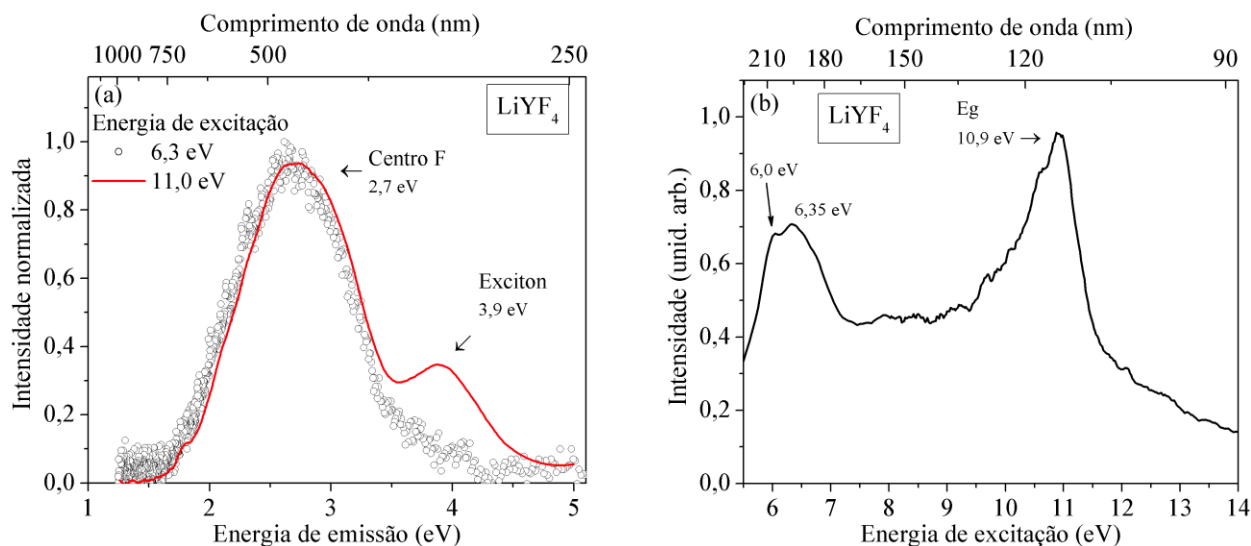


Figura 4.20 – Espectro de emissão (a) e espectro de excitação (b) da amostra de LiYF_4 não dopada. As curvas de emissão foram normalizadas em função da intensidade para se observar a posição dos picos.

No espectro de emissão mostrado na Figura 4.20(a), observa-se para a energia de excitação em 6,3 eV a presença de uma intensa banda de emissão em 2,7 eV atribuída a centros F ou agregados de centros F, em que elétrons são capturados por vacâncias de flúor. Esta emissão também tem sido observada em amostras de LiF devido a um defeito induzido pela presença de oxigênio na matriz (Alharbi *et al.*, 2013; Salah, Babkair e Azam, 2013).

A substituição de íons de flúor por oxigênio é o defeito mais provável em materiais fluoretos. A presença de um íon de oxigênio no sítio de flúor (O_F^{2-}), ou seja, um íon divalente em um sítio monovalente, formando um defeito carregado, faz necessária a formação de um defeito adicional para compensar a carga. O defeito adicional, neste caso, pode ser formado por uma vacância de flúor (V_F^+), que será responsável pela presença da emissão em 2,7 eV associada ao centro F. Adicionalmente na Figura 4.20(a), observa-se ainda, com a excitação em 11,0 eV, a emissão do centro F e a emissão do *exciton* auto armadilhado em aproximadamente 3,9 eV (Hayes *et al.*, 1980).

No espectro de excitação do LiYF_4 , mostrado na Figura 4.20(b), a banda larga em aproximadamente 6,0 eV foi atribuída à absorção do centro F, enquanto que a banda em 10,9 eV é atribuída à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (E_g) (Krupa e Queffelec, 1997).

Espectros de emissão e excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+} são mostrados nas Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24, respectivamente.

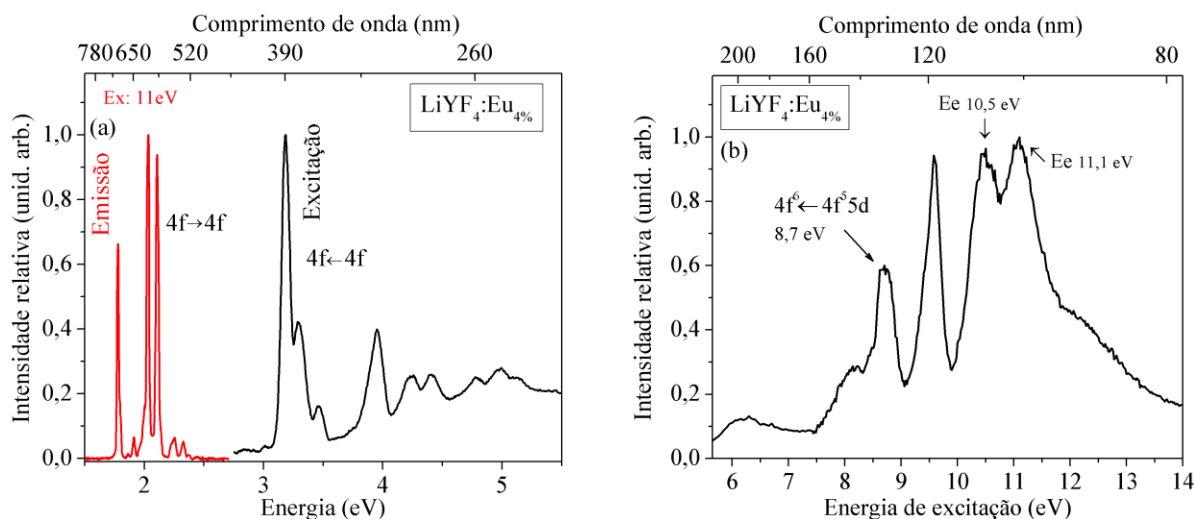


Figura 4.21 – Espectro de emissão e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultravioleta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Eu^{3+} . Os gráficos foram normalizados em função da intensidade.

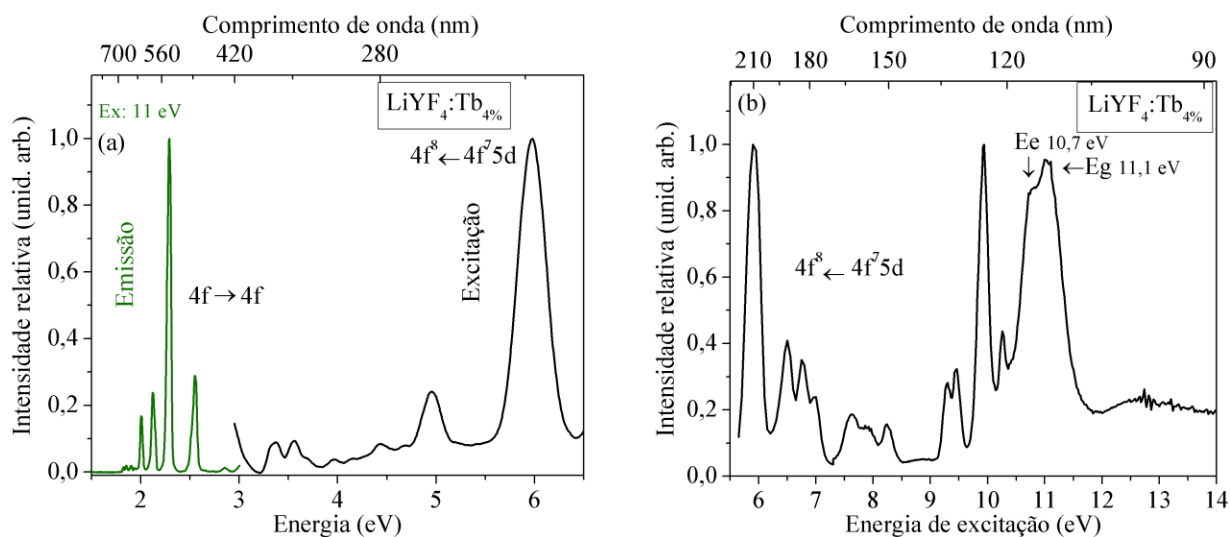


Figura 4.22 – Espectro de emissão e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultravioleta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Tb^{3+} . Os gráficos foram normalizados em função da intensidade.

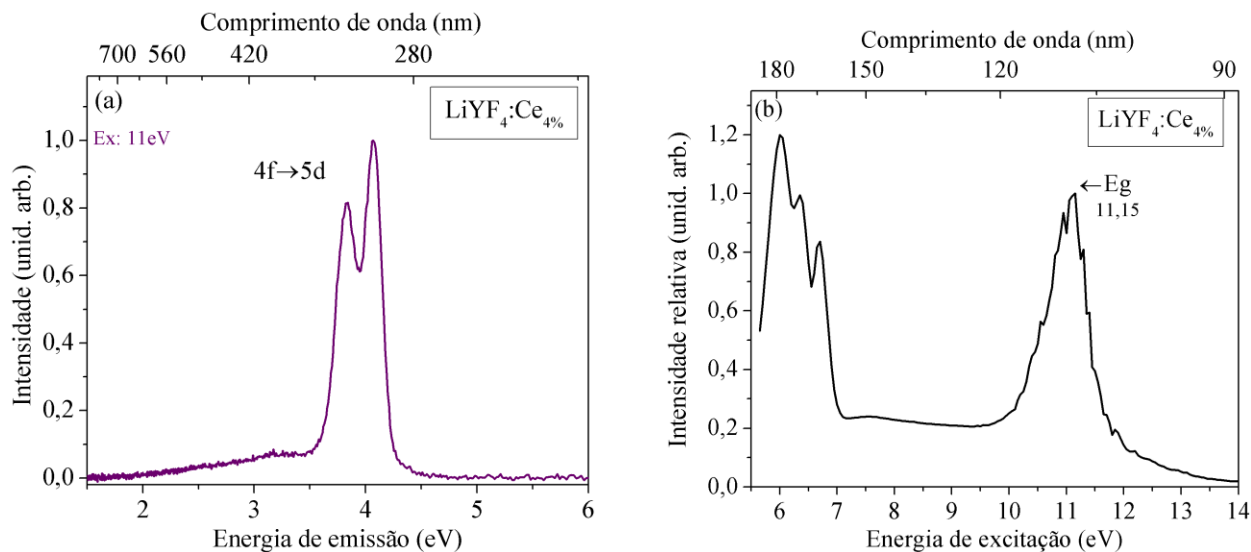


Figura 4.23 – Espectro de emissão no ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultravioleta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Ce^{3+} . Os gráficos foram normalizados em função da intensidade.

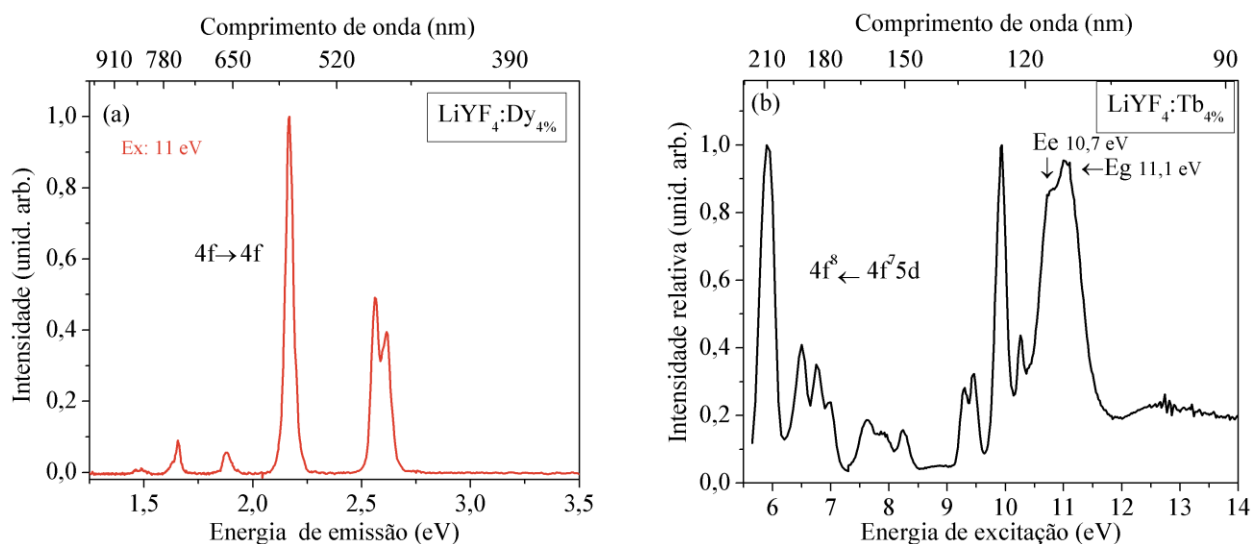


Figura 4.24 – Espectro de emissão e excitação na região entre o visível e o ultravioleta (a) e espectro de excitação na região do ultravioleta de vácuo (b) da amostra de LiYF_4 dopada com Dy^{3+} . Os gráficos foram normalizados em função da intensidade.

Uma discussão geral pode ser feita sobre a análise dos espectros de excitação e emissão das amostras dopadas com os íons terras raras. Os espectros de emissão do Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+} são característicos das transições intra-configuracionais entre os estados $4f$ e $4f5d$. Todos os

espectros de emissão foram excitados com energia próxima ao *band gap* do LiYF₄. Assim, após o processo de excitação, uma parte dos elétrons livres na banda de condução e os buracos livres na banda de valência sofrerão relaxamento e recombinarão através de transição radiativa que, por sua vez, excitará o centro luminescente; incluído nesse processo, existe ainda a possibilidade de uma parte dos portadores de carga serem armadilhados em centro de armadilhamento, do tipo centros de elétrons e centros de buracos.

Nos espectros de excitação foi possível a identificação das energias de formação de *exciton* (E_e) e também a excitação devido à absorção do *band gap* (E_g) do LiYF₄. A energia de formação do *exciton* foi observada entre 10,5 e 10,7 eV e o *band gap* foi observado em 10,9 eV para a amostra pura e 11,1 eV para as amostras dopadas. Sendo este valor estimado 0,6 eV maior do que o reportado para o LiYF₄ na forma *bulk* (Krupa e Queffelec, 1997).

Para as energias $h\nu < E_g$ foram observados picos atribuídos a excitação das transições intra-configuracionais 4f-4f e os primeiros estados excitados da configuração 4fⁿ⁻¹5d dos íons trivalentes terras raras. Para energias acima do *bandgap*, $h\nu > E_g$, observa-se uma diminuição da intensidade de excitação em todas as amostras, indicando que a intensidade luminescente também é fraca para excitações neste intervalo de energia maior que o *bandgap*. Esse comportamento é devido à diminuição da probabilidade de recombinação radiativa pela excitação com fótons de energia $h\nu > E_g$ (Krupa e Queffelec, 1997).

4.4 – O Fluoreto de Potássio e Magnésio (KMgF₃)

4.4.1 – Difratometria de Raios X e Refinamento Rietveld

O uso de rotas químicas, para síntese de nanomateriais, tornou possível a produção de compostos fluoretos com qualidade óptica comparável aos equivalentes cristais fluoretos produzidos através de métodos de crescimento. Além disso, os compostos fluoretos produzidos por rotas químicas têm mostrado menores níveis de concentração de oxigênio em relação aos fluoretos produzidos por síntese de estado sólido (Fedorov *et al.*, 2011; Hua *et al.*, 2002). Todavia, algumas das rotas químicas exigem longos tempos de tratamentos térmicos e posterior

aquecimento para eliminação de matéria orgânica e aumento do ordenamento cristalino (Hua *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2013; Zhu *et al.*, 2016), o que as tornam demoradas e complicadas.

Neste trabalho, como já citado anteriormente, para as amostras de BaF_2 e LiYF_4 , usou-se o método de síntese hidrotermal assistido por microondas para a produção de nano e micro cristais de alguns compostos fluoretos, a fim de investigar as propriedades estruturais e ópticas e validar o uso deste método para a produção de compostos fluoretos. Deste modo, foram produzidas amostras de KMgF_3 que foram, primeiramente, investigadas quanto à formação da fase cristalina através da técnica de difratometria de raios X (DRX). As medidas foram realizadas em temperatura e pressão ambientes.

A Figura 4.25 mostra os resultados por DRX para as amostras de KMgF_3 . Os picos de difração foram indexados referentes a fase cúbica tipo fluoroperovskita e grupo espacial $Pm3m$ de acordo com a ficha cristalográfica PDF-18-1033. Amostras dopadas com os íons terras raras európio (Eu^{3+}), térbio (Tb^{3+}), cério (Ce^{3+}) e disprósio (Dy^{3+}) também foram produzidas e apresentaram a formação da fase cúbica do KMgF_3 .

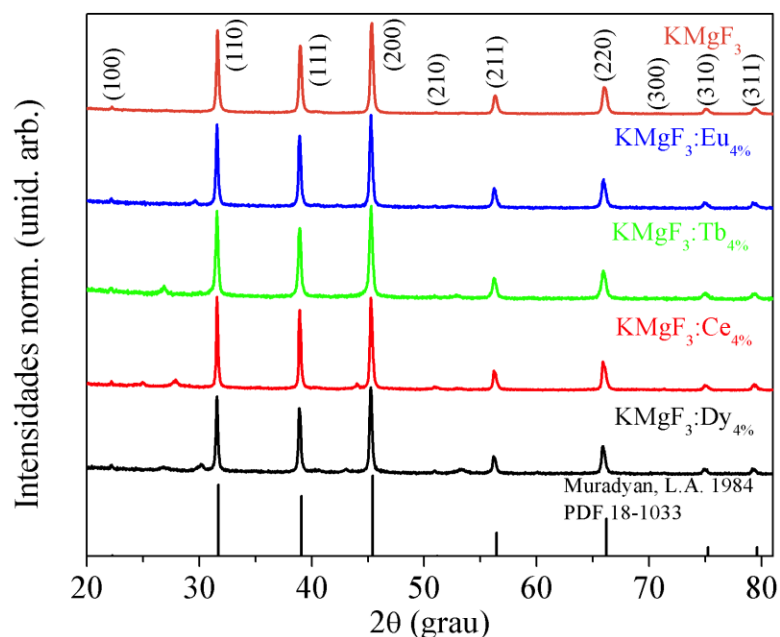


Figura 4.25 – Difratograma de raios X das amostras de KMgF_3 não dopada e dopadas com os terras rara Eu^{3+} , Tb^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+} .

A Figura 4.26 mostra o difratograma experimental da amostra de KMgF_3 não dopada, assim como o padrão calculado através do refinamento Rietveld. A linha que representa a

diferença entre o padrão observado e calculado ($Y_{obs} - Y_{calc}$) mostra que o padrão calculado está em boa concordância com o obtido experimentalmente.

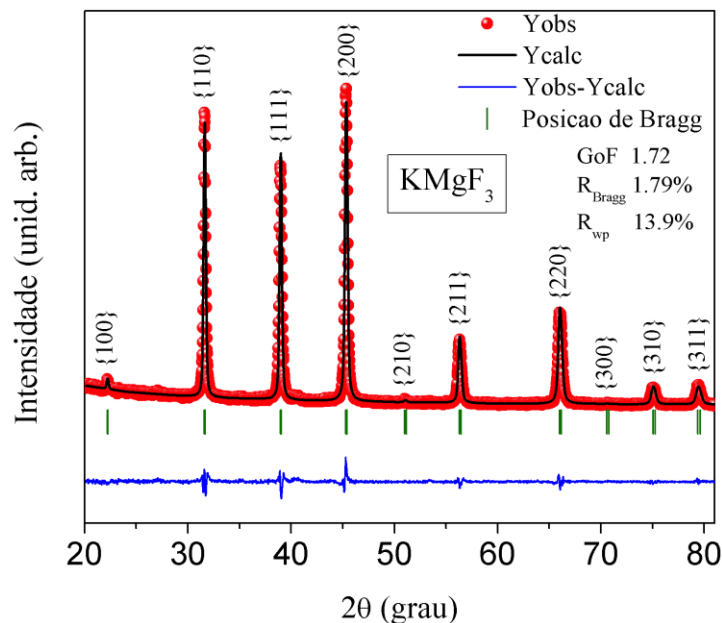


Figura 4.26 – Refinamento Rietveld aplicado ao padrão de difração de raios X da amostra de KMgF_3 não dopada.

Os parâmetros de rede, assim como os parâmetros de qualidade e confiabilidade do ajuste também são mostrados no gráfico. As análises através do refinamento Rietveld também foram utilizadas para as amostras dopadas. Os gráficos com os refinamentos referentes às amostras dopadas não são mostrados no texto. Entretanto, os parâmetros estruturais e parâmetros do refinamento de todas as amostras são mostrados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld nas amostras pura e dopadas do KMgF_3 .

Amostra	Parâmetro de rede (\AA) $a=b=c$	S_{GoF}	R_{Bragg} (%)	R_{wp} (%)
KMgF_3	3,9998(6)	1,79	2,82	13,6
$\text{KMgF}_3:\text{Eu}_{4\%}$	4,0031(10)	1,48	1,73	13,2
$\text{KMgF}_3:\text{Tb}_{4\%}$	4,0038(13)	1,51	2,02	12,5
$\text{KMgF}_3:\text{Ce}_{4\%}$	4,0023(14)	2,18	2,32	14,3
$\text{KMgF}_3:\text{Dy}_{4\%}$	4,0061(13)	2,05	2,38	13,1
KMgF_3 Cristal (Muradyan <i>et al.</i> , 1984)	3,9892(4)	--	--	--

Os valores dos parâmetros de rede obtidos para o conjunto de amostras dopadas e não dopada apresentam concordância com o valor esperado para os parâmetros de rede da estrutura cúbica do KMgF_3 (Muradyan *et al.*, 1984).

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise morfológica das partículas de KMgF_3 foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. A Figura 4.27(a) mostra uma imagem de microscopia da amostra de KMgF_3 não dopada. As partículas têm formatos cúbicos bem definidos, característicos para síntese de estruturas cúbicas por rotas químicas (Hua, Jia e Shi, 2007). Observa-se ainda o estágio inicial do processo de auto-montagem ou coalescência das partículas, em que alguns nanocubos de tamanho maior começam a fundir-se com as partículas de menor tamanho. Este é um comportamento que ocorre após a formação das partículas em um estágio de redução da energia total na superfície das partículas, que está associadas com número de ligações incompletas átomos (Moreira, 2010).

A Figura 4.27(b) mostra a distribuição de tamanho de partículas feita a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens de microscopia, para uma melhor representação do tamanho das partículas. O ajuste da distribuição de tamanho de partícula foi realizado usando a função Log-Normal por apresentar perfil similar ao comportamento da distribuição (Branquinho *et al.*, 2013).

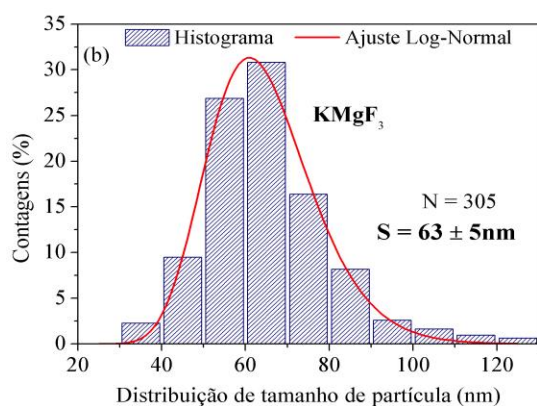
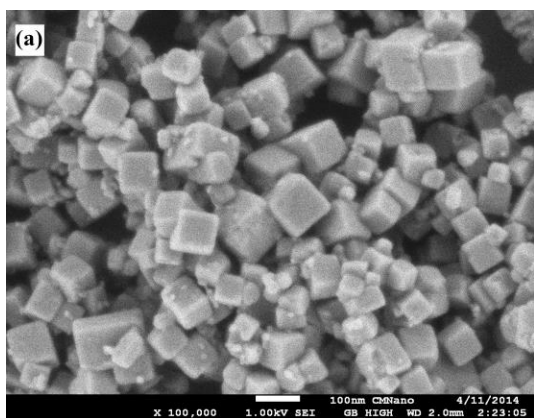


Figura 4.27 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para a amostra de KMgF_3 não dopada (a). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula realizado a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).

Ainda na Figura 4.27(b), o N representa o número de partículas observadas e o parâmetro S representa o tamanho médio da distribuição. Os valores para os tamanhos de partícula da amostra não dopada de KMgF_3 mostram que a formação tem caráter nanométrico, com distribuição média de tamanho de 63 ± 5 nm.

As Figuras 4.28(a) e 4.28(b) mostram a imagem de microscopia eletrônica de varredura e distribuição de tamanho de partícula, respectivamente, para a amostra de KMgF_3 dopada com térbio.

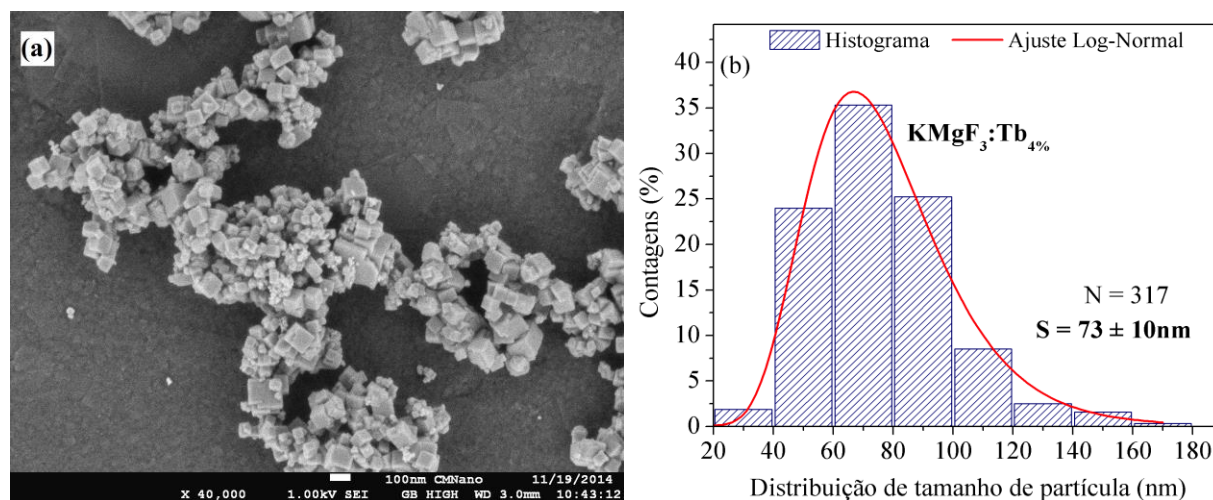


Figura 4.28 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução para a amostra de KMgF_3 dopada com térbio (a). Histograma representando a distribuição de tamanho de partícula realizada a partir de contagem estatística em um conjunto de imagens (b).

Assim como a amostra não dopada, a amostra dopada com térbio também apresentou formação cúbica uniforme com dimensão nanométrica, como mostrado na Figura 4.28(a). A distribuição do tamanho de partícula a partir do histograma e ajuste *lognormal*, apresentados na Figura 4.28(b), mostram que o tamanho médio estimado foi de 73 ± 10 nm, ou seja, a comparação entre as duas amostras mostra que não existe diferença significativa na forma e tamanho e que o processo de dopagem não altera o mecanismo de formação das partículas.

4.4.3 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Assim como realizado para os demais compostos fluoretos estudados neste trabalho, o estudo da estrutura eletrônica e composição das partículas de KMgF_3 também foi realizado

através de medidas de XPS. O objetivo das análises foi investigar a possível presença de elementos químicos não pertencentes a estrutura do KMgF_3 , assim como a presença do oxigênio, devido à fácil incorporação desse íon na matriz de compostos fluoretos em substituição a íons de flúor. Característica essa, que trás desvantagens para transparência óptica do material devido a criação de centros absorvedores de luz, conhecidos com centros de defeito. Por outro lado, a presença desses defeitos produzem efeitos interessantes como o aumento da densidade de centros de armadilhamento de portadores de carga (Shiran *et al.*, 1995).

A Figura 4.29 mostra os espectros XPS da amostra de KMgF_3 não dopada. O espectro *survey* mostrado na Figura 4.29(a) identificou a presença dos elementos químicos Mg, K, F, O e C. A presença de carbono, assim como discutido para as outras amostras, está relacionada ao substrato utilizado para deposição do material e subsequente análise.

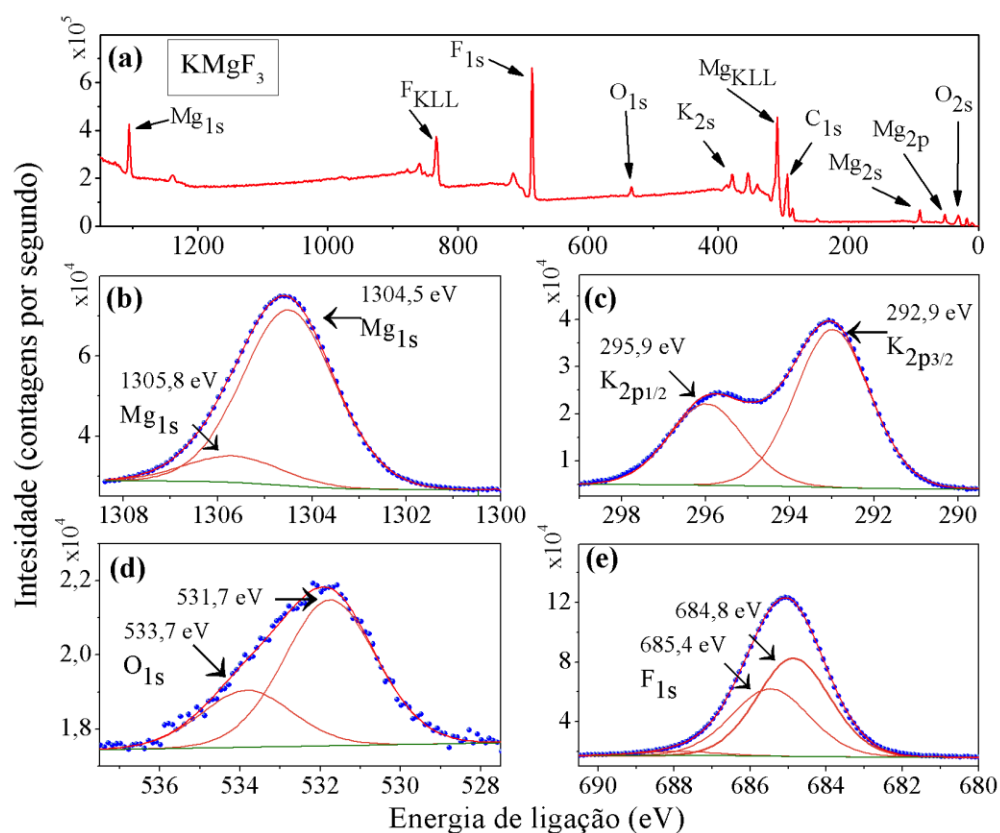


Figura 4.29 – Espectros XPS da amostra não dopada de KMgF_3 . Espectro de baixa resolução “survey” (a). Espectros de alta resolução para o Mg_{1s} (b), K_{2p} (c), O_{1s} (d) e F_{1s} (e). Os pontos em azul representam os dados experimentais, a linha em vermelho representa o melhor ajuste das curvas, a linha laranja representa a decomposição a partir do ajuste e a verde representa a linha de base.

A energia de ligação do orbital $1s$ do carbono em 284,8 eV foi utilizada para correção de possíveis deslocamentos em energia (Thermo, 2016). Além disso, os espectros de alta resolução nas regiões dos orbitais $1s$ do Mg, $2p$ do K, $1s$ do O e $1s$ do F também são mostrados nas Figuras 4.29(b), 4.29(c), 4.29(d) e 4.29(e), respectivamente.

A Figura 4.29(b) mostra o gráfico de XPS para a energia de ligação do orbital $1s$ do Mg^{2+} . O ajuste da curva foi realizado com duas componentes, uma em 1304,5 eV e outra em 1305,8 eV. O pico em 1304,5 eV pode ser atribuído a ligação Mg – F, e está em concordância com o observado em amostras de MgF_2 (Wagner, 1980). Mas a componente em 1305,8 eV não foi exatamente identificada como energia de ligação do Mg^{2+} . A possibilidade de ligações Mg – O foi analisada, porém, estas deveriam aparecer em um pico centrado em 1303,9 eV (Seyama e Soma, 1984). Na Figura 4.29(c), os picos em 292,9 eV e 295,9 eV são referentes ao orbital $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ do K^+ (Moulder *et al.*, 1992).

Em 531,7 e 533,7 eV foram observados dois picos XPS atribuídos a energia de ligação do orbital $1s$ do oxigênio referente à ligações C – O (Thermo, 2016), que podem ser provenientes da fita de carbono utilizada para deposição das amostras. A energia de ligação para o orbital $1s$ do Flúor foi observada em 684,8 eV e em 685,4 eV, energias próximas ao observado em filmes finos de MgF_2 e $KMgF_3$ (Verdier *et al.*, 2004). A variação da energia de ligação do flúor é característica em ligações entre íons de flúor e íons metálicos (Thermo, 2016).

A partir dos espectros de alta resolução XPS, mostrados nas Figuras 4.29(b) – 4.29(e), é mostrado na Tabela 4.7 a porcentagem da concentração atômica dos elementos constituintes da matriz do $KMgF_3$, considerando que o oxigênio identificado esteja inserido na matriz.

Tabela 4.7 – Concentração atômica dos íons medido por XPS para a amostras de $KMgF_3$. A medida foi realizada para a amostra não dopada.

Amostra	Elemento químico (%)			
	Magnésio (Mg)	Potássio (K)	Flúor (F)	Oxigênio (O)
$KMgF_3$	16,35	16,00	59,99	7,63

Os valores das concentrações atômicas mostradas na Tabela 4.7 para o $KMgF_3$ estão próximos da proporção esperada entre os átomos de magnésio, potássio e flúor (1:1:3). Assim como observado para a amostra de $LiYF_4$, a concentração de oxigênio também foi aproximadamente 50% menor do que o observado para as amostras de BaF_2 .

4.4.4 – Espectroscopia de fotoluminescência

O espectro de excitação e a formação de defeitos no KMgF_3 têm sido estudados nos últimos anos por diversos autores, tendo como principal motivo é possibilidade do uso deste material na área de dosimetria com uso das técnicas de termoluminescência e luminescência opticamente estimulada (J. M. Le Masson *et al.*, 2002; Joseph Daniel *et al.*, 2015). Alguns estudos têm mostrado que as propriedades ópticas do KMgF_3 são potencializadas por efeito de dopagens, principalmente com íons terras raras e, ainda que, pequenas quantidades de oxigênio favorecem a formação de defeitos do tipo centros de cor responsáveis por armadilhar elétrons e buracos (J. M. Le Masson *et al.*, 2002; Joseph Daniel *et al.*, 2015; Shiran *et al.*, 1995).

Dessa forma, um estudo sobre o espectro de excitação e emissão do KMgF_3 não dopado e também dopado com $\text{Eu}^{3+/2+}$, Tb^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+} foi realizado no intervalo de 1,5 a 15 eV, faixa de energia em que estão localizados os estados fundamental e excitado dos íons terras raras, absorção e emissão devido aos defeitos do tipo centros de cor em compostos fluoretos e também energia de formação do *exciton* auto-armadilhado e a absorção de energia pelo *band gap* do KMgF_3 . As Figuras 4.30(a) e 4.30(b) mostram os espectros de emissão e excitação da amostra de KMgF_3 não dopada.

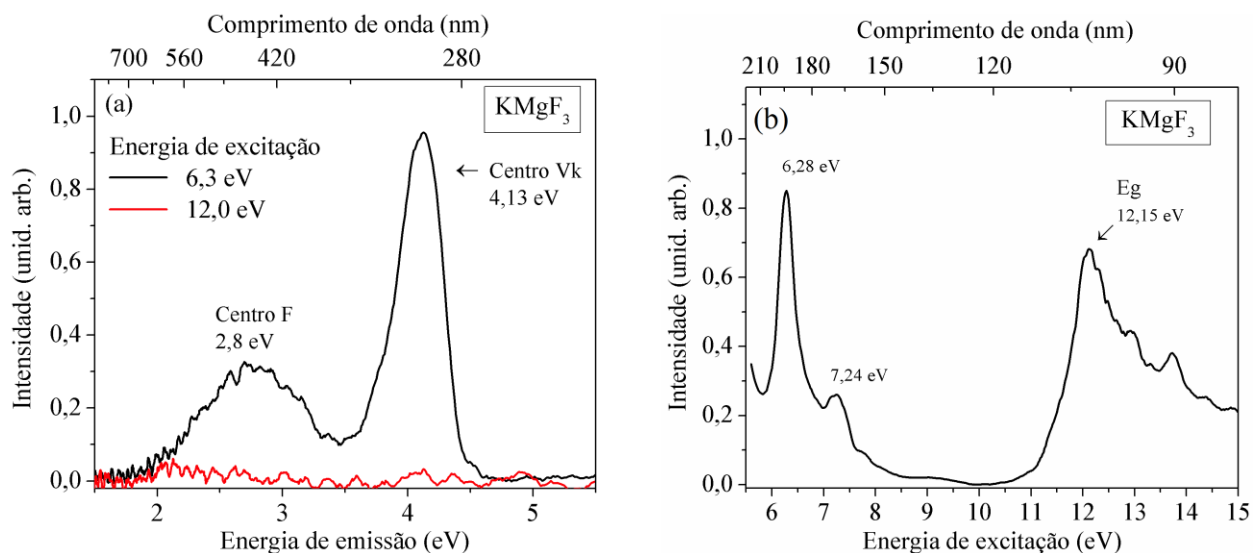


Figura 4.30 – Espectro de emissão (a) e espectro de excitação (b) da amostra de KMgF_3 não dopada.

No espectro de emissão mostrado na Figura 4.30(a), a excitação em 6,3 eV induz duas bandas de emissão, em 2,8 eV e em 4,13 eV, associadas a emissões de centros F e Vk, respectivamente (Huang *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2013). A existência do centro Vk no KMgF_3 se deve a captura de um buraco por um par de íons de flúor da rede, criando uma “molécula” do tipo X_2^- localizada em uma posição intersticial da rede cristalina, criando um buraco auto armadilhado (*self-trapped hole* – STH), que pode servir como um centro de armadilhamento de elétrons (Huang *et al.*, 2003).

A emissão do centro F é explicada pela substituição de traços de oxigênio em sítios de flúor (O_F^{2-}), formando um defeito carregado que exige a criação de um defeito adicional para o balanceamento de cargas, formado por uma vacância de flúor (V_F^+), que será responsável pela presença da emissão associada ao centro F. Essa emissão de centro F foi observada por Gektin e colaboradores em uma amostra de KMgF_3 dopada com Eu_2O_3 , sendo que, a mesma emissão não foi observada para a amostra dopada com EuF_3 (Gektin, Krasovitskaya e Shiran, 1997).

A banda de excitação em 6,28 eV, mostrada na Figura 4.30(b), foi atribuída à formação do centro F, enquanto a banda de excitação em 12,5 eV foi atribuída à absorção pelo *band gap* do KMgF_3 , que não gera uma emissão eficientemente observável, como visto no espectro de emissão mostrado na Figura 4.30(a).

Espectros de excitação e emissão de amostras dopadas com $\text{Eu}^{3+/2+}$, Tb^{3+} , Ce^{3+} e Dy^{3+} são mostrados nas Figuras 4.31, 4.32, 4.33 e 4.34, respectivamente.

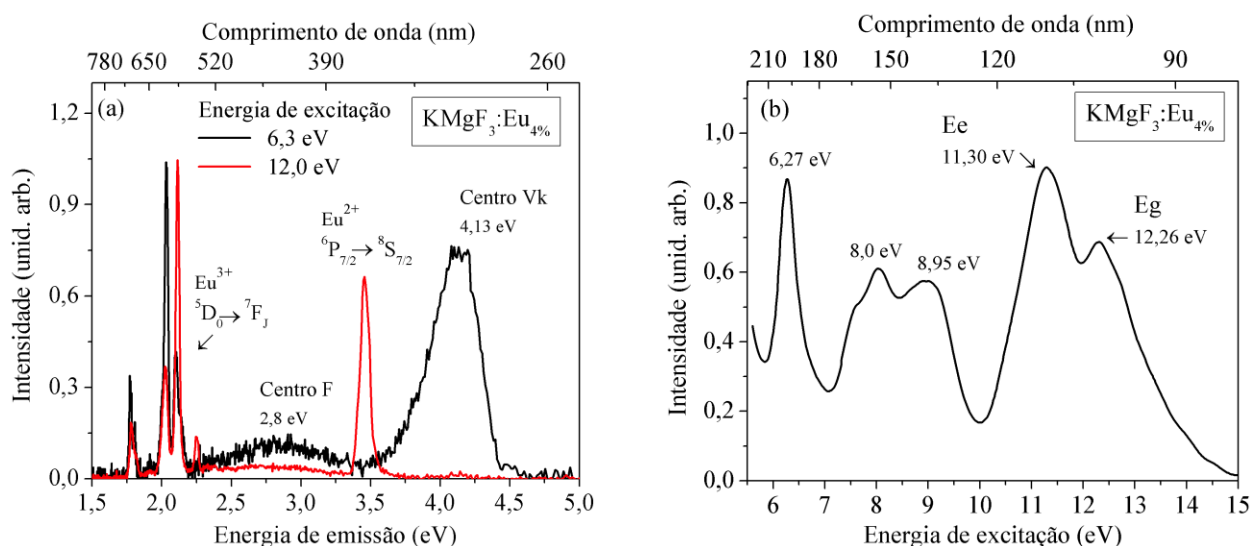


Figura 4.31 – Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada com $\text{Eu}^{3+/2+}$.

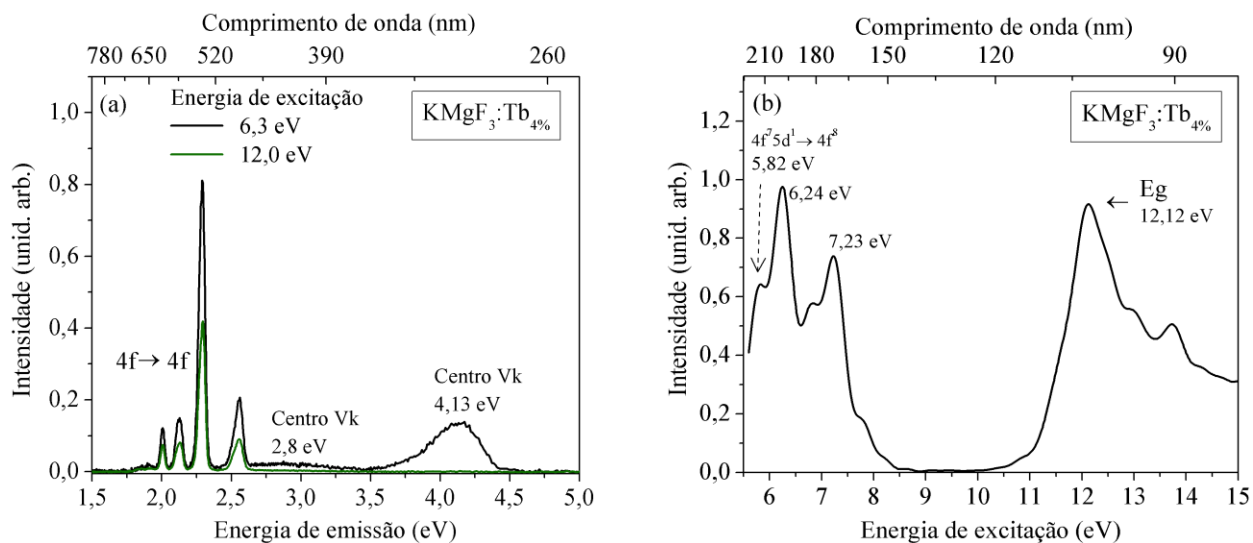


Figura 4.32 – Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada com Tb^{3+} .

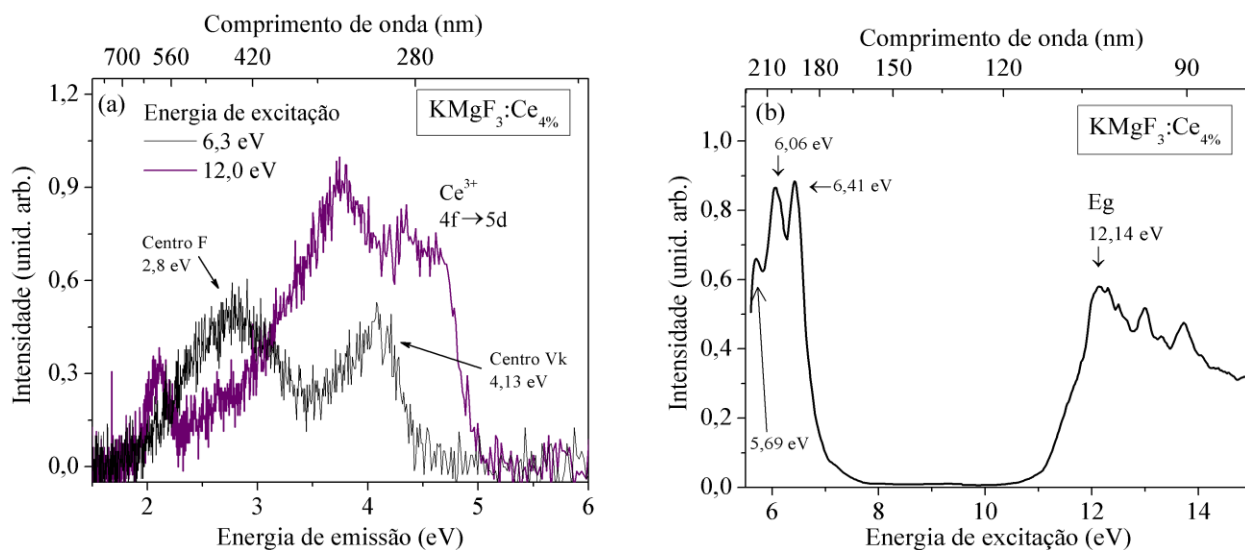


Figura 4.33 – Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada Ce^{3+} .

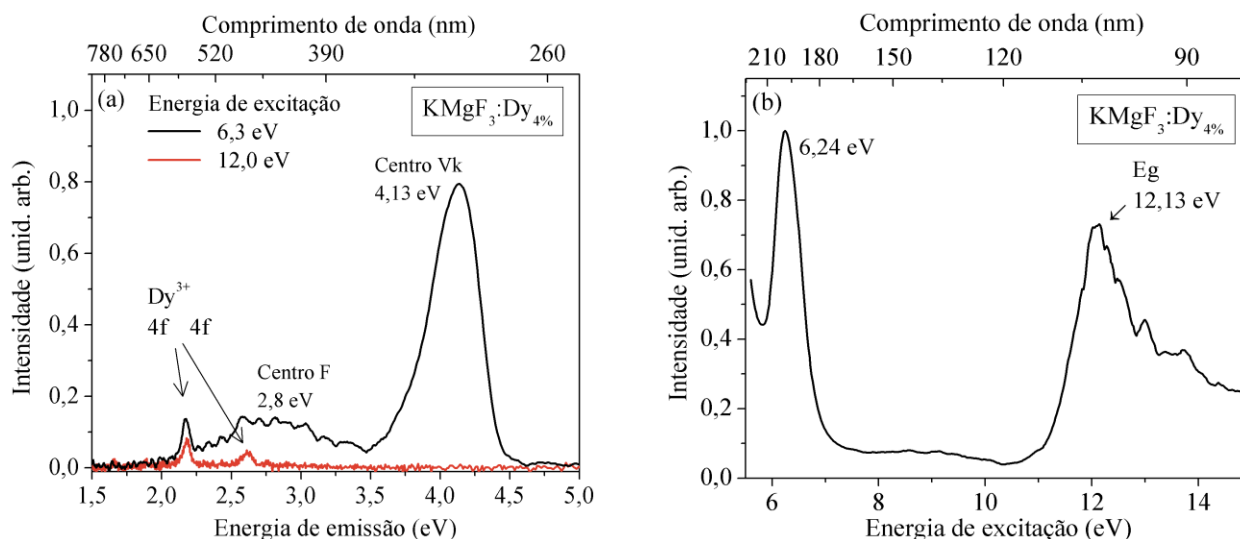


Figura 4.34 – Espectro de emissão (a) e excitação (b) da amostra de KMgF_3 dopada com Dy^{3+} .

O KMgF_3 é um dos fluoretos ternários com maior valor de *band gap* (Wang *et al.*, 2013). Nas Figuras dos espectros de excitação da amostra não dopada e também para as amostras dopadas com os íons terras raras, a absorção pelo *band gap* foi identificada em aproximadamente 12,1 eV, sendo a energia de excitação do *exciton* observada apenas para a amostra dopada com európio.

Nos gráficos de excitação, para energias acima do *band gap* $h\nu > E_g$, observa-se ainda, uma diminuição da intensidade de excitação em todas as amostras, indicando que a intensidade luminescente também é menor. Esse comportamento é devido à diminuição da probabilidade de recombinação radiativa pela excitação com fótons de energia $h\nu > E_g$ (Krupa e Queffelec, 1997)

Os espectros de emissão das amostras dopadas mostraram emissões características dos íons dopantes, sendo estas mais claramente observadas para energia de excitação menor que o *band gap* $h\nu < E_g$. Para energia de excitação próxima ao *band gap*, observou-se que a intensidade de emissão dos dopantes foi menor, indicando que parte dos portadores de carga são armadilhados em centros de elétrons e buracos.

4.4.5 – Luminescência termicamente e opticamente estimuladas

Os resultados, discutidos através das análises dos espectros de fotoluminescência das amostras de KMgF_3 , mostraram informações sobre a presença de centros de armadilhamento de carga quando o material é excitado com energia igual ou maior que o *band gap*. Um estudo sobre o efeito do armadilhamento de portadores de carga nas amostras de KMgF_3 foi realizado através de medidas de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE). Nesta parte do trabalho, apenas os resultados referentes às amostras não dopadas e as dopadas com európio e com cério serão mostrados. As amostras dopadas com térbio e com disprósio não apresentaram resultados significativos que não serão aqui discutidos.

A Figura 4.35 mostra a curva de emissão TL das amostras de KMgF_3 não dopado, dopado com európio e também com cério, que foram produzidas pelo método hidrotermal, assim como, a emissão TL de um lote de amostras que foram tratadas termicamente a 800 °C por 1h em forno resistivo.

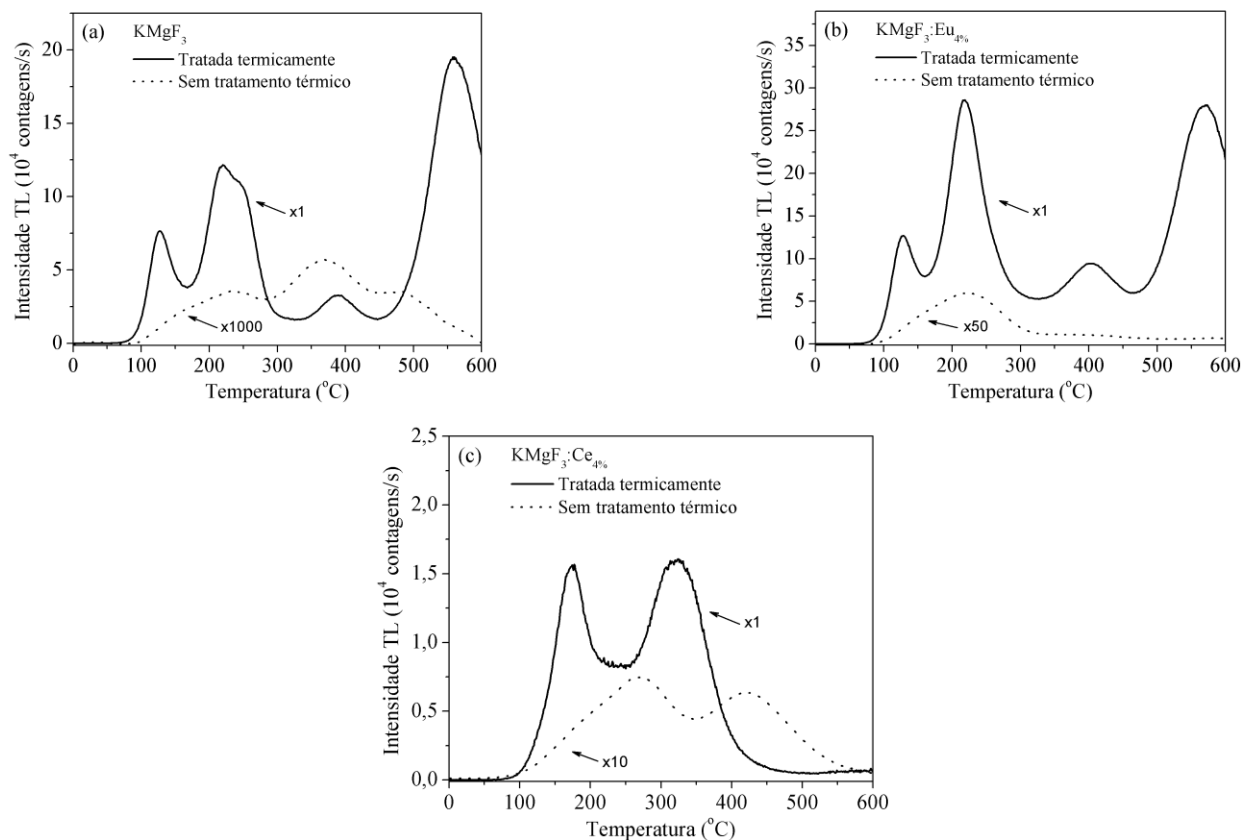


Figura 4.35 – Curvas de emissão TL das amostras de KMgF_3 não dopada (a), dopada com európio (b) e dopada com cério (c).

Todas as amostras foram irradiadas por um tempo total de 1 segundo com partículas beta, com taxa de dose de aproximadamente 70 mGy/s. Com o objetivo de eliminar a contribuição de centros de armadilhamento “rasos”, após irradiadas e antes de cada medida, as amostras foram aquecidas à 80 °C por 1 min.

Observa-se que todas as amostras apresentaram emissão TL que são associadas à presença de defeitos que armadilham buracos e elétrons durante o processo de irradiação. Outra observação é que houve um aumento considerável da intensidade TL das amostras que foram tratadas termicamente a 800 °C por 1h. Fatores de multiplicação foram utilizados nas intensidades de emissão TL das amostras não tratadas termicamente para melhor visualização dos picos TL.

O KMgF_3 na forma de monocristais, dentre outras características ópticas, tem sido reportado como um material ultra sensível para medidas TL e LOE quando dopado com alguns elementos terras raras (J. M. Le Masson *et al.*, 2002; Joseph Daniel *et al.*, 2015). Neste caso, a sensibilidade é resultado da quantidade de luz emitida pelo material durante as medidas TL e LOE, desde que tenha sido previamente exposto à radiação ionizante.

A comparação das curvas de emissão TL apresentadas nas Figuras 4.35(a), 4.35(b) e 4.35(c) mostra ainda que o tratamento térmico aumentou a concentração de defeitos termicamente conectados nas amostras. O surgimento de picos TL centrados em aproximadamente 570 °C nas amostras não dopada e dopada com európio são atribuídos a centros de armadilhamento “profundos”, formados devido à incorporação de íons de oxigênio nos sítios de flúor da rede cristalina (O_F^{2-}) (Shiran *et al.*, 1995). Como já discutido anteriormente, essa substituição é acompanhada da criação de defeitos adicionais para compensação de carga como por exemplo a vacância de íons de flúor (V_F^+), que podem então capturar elétrons livres da banda de condução. Estas observações também foram relatadas por Salah e colaboradores no estudo da formação de centros de cor em nanopartículas de fluoreto de lítio (Salah, Babkair e Azam, 2013).

Nas Figuras 4.36(a), 4.36(b) e 4.36(c) são mostrados os espectros de emissão TL das amostras dopadas e não dopadas de KMgF_3 . As medidas foram realizadas de forma simultânea a emissão TL.

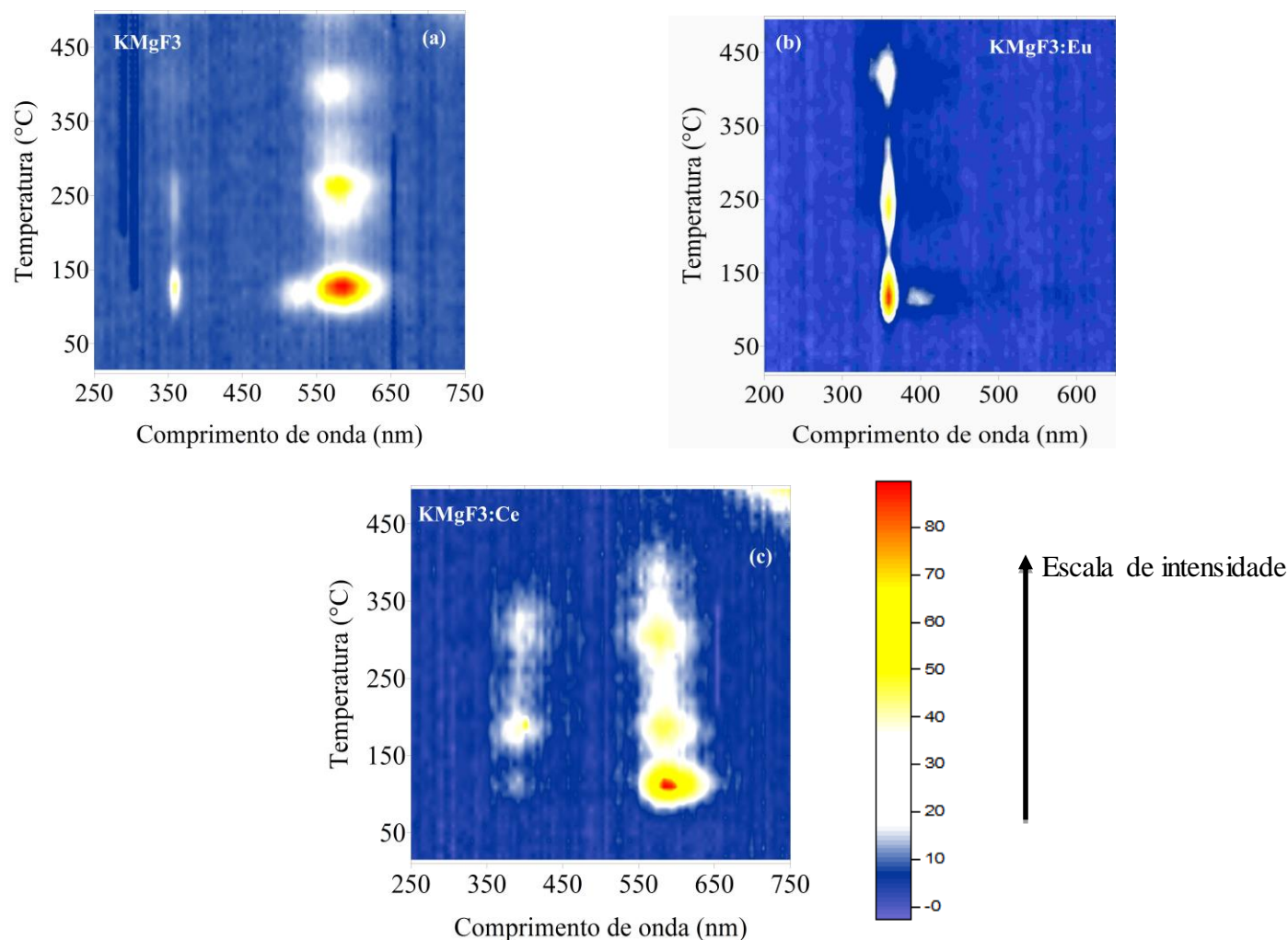


Figura 4.36 – Mapa de contorno do espectro de emissão TL das amostras de KMgF_3 (a), $\text{KMgF}_3:\text{Eu}$ (b) e $\text{KMgF}_3:\text{Ce}$ (c) tratadas termicamente. A barra de escala de cores mostra o perfil de nível referente às intensidades de emissão dos espectros.

As Figuras 4.36(a), 4.36(b) e 4.36(c) mostram os espectros de emissão TL das amostras dopadas e não dopadas de KMgF_3 . A banda larga de emissão localizada entre 530 e 670 nm observada para as amostras não dopada e dopada com Ce^{3+} não é característica para este material e nem do Ce^{3+} , por outro lado, Gektin e colaboradores mostraram que a presença de impurezas de oxigênio induz a formação de cor do tipo F_2 com emissão nesta região (Shiran *et al.*, 1995). A emissão estreita na amostra não dopada (Figura 4.36(a)) também não é esperada e possivelmente se deve a contaminação por impurezas de Eu^{2+} . A amostra dopada com európio mostrou a emissão característica do Eu^{2+} em 360 nm na matriz do KMgF_3 (Hua, Jia e Shi, 2007). No entanto, as linhas de emissão referentes ao Eu^{3+} observadas no espectro de fotoluminescência não

foram observadas, mostrando que o centro de recombinação neste caso é o Eu^{2+} . Na Figura 4.36(c), a emissão observada entre 350 e 420 nm é referente ao dopante Ce^{3+} .

A partir dos espectros de emissão das amostras de KMgF_3 dopadas com cério e com európio, foi possível investigar a emissão opticamente estimulada desses materiais. A Figura 4.37 mostra o decaimento luminescente das amostras KMgF_3 em função do tempo de excitação óptica. Para efeito de comparação, a curva LOE para a amostra padrão de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ também é mostrada. As condições utilizadas nestas medidas foram as mesmas usadas para as medidas de emissão TL.

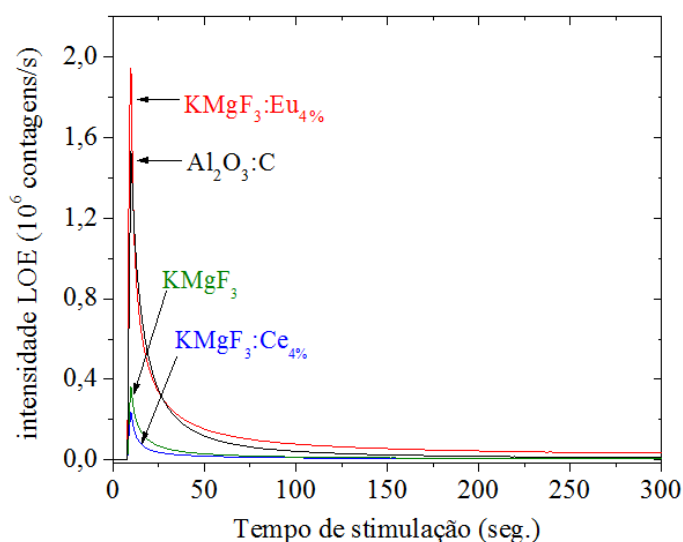


Figura 4.37 – Comparação da emissão LOE das amostras de KMgF_3 dopadas.

Na Figura 4.37 os 10 segundos iniciais mostram que não há emissão fosforescente e, portanto, as intensidades observadas são referentes à emissão LOE. A comparação das intensidades de emissão LOE, mostrou que a amostra dopada com európio tem um sinal inicial aproximadamente 10 vezes mais intenso que a amostra dopada com cério.

A emissão LOE do $\text{KMgF}_3:\text{Ce}$ foi estudada por Le Masson e colaboradores (J. M. Le Masson *et al.*, 2002). os autores observaram que os defeitos responsáveis pela emissão TL são os mesmos envolvidos na emissão LOE e que a sensibilidade desse material é uma ordem de magnitude maior do que o $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, que é considerado um dos materiais LOE com maior sensibilidade. Ou seja, o resultado observado na Figura 4.37 mostra que a dopagem com európio pode ser uma nova opção para o estudo da emissão LOE no KMgF_3 . Alguns trabalhos têm

reportado as propriedades TL do KMgF_3 dopado com európio (Joseph Daniel *et al.*, 2015)(Shiran *et al.*, 1995), entretanto, estudos LOE com este material ainda não foram relatados na literatura.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foram estudadas propriedades ópticas e estruturais dos compostos $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, BaF_2 , LiYF_4 e KMgF_3 , não dopados e também dopados com terras raras. Dois métodos de síntese foram utilizados na produção das amostras, o Sol-gel assistido por PVA para os fosfatos e o hidrotermal assistido por microondas para os fluoretos. Para o $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, foi mostrado que o método Sol-gel pode ser aplicado com sucesso na produção de compostos fosfatos nanoestruturados. Através da microscopia eletrônica de varredura, foi possível analisar a morfologia e tamanho das partículas. A distribuição de tamanho de partícula mostrou que o tamanho médio das partículas do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ é de aproximadamente 20 nm.

Os resultados de espectroscopia de emissão mostraram as típicas transições do Eu^{3+} $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$. Estas também mostraram que o Eu^{3+} está localizado em dois sítios diferentes na estrutura do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, sendo que este material possui apenas um sítio de lantânio. Estes resultados indicaram que, devido ao tamanho reduzido das partículas, a presença de íons de európio na superfície dessas partículas apresentam comportamento de um sítio não equivalente. O espectro de excitação do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$ foi medido no intervalo de 2,7 à 13,8 eV. Através desses resultados, foi identificado que o *bandgap* desse material está localizado em torno de 9 eV, valor que é consistente com resultados reportados na literatura para fosfatos similares. O espectro de excitação mostrou ainda uma banda de excitação em 8,2 eV referente aos estados 4f5d do Eu^{3+} . Outras duas banda de excitação foram observadas em 4,94 e 5,6 eV e estas foram atribuídas a banda de transferência de carga na matriz do $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$.

Para os fluoretos estudados neste trabalho, foi mostrado que o método hidrotermal assistido por microondas é altamente viável na produção de compostos fluoretos nanoestruturados. Os estudos, através da técnica de difração de raios X (DRX), revelaram que os compostos fluoretos foram obtidos com sucesso, devido à formação da fase cristalina desejada. As análises por ajustes de refinamento Rietveld realizadas neste trabalho revelaram propriedades

interessantes já observadas para outros tipos de compostos nanoestruturados como, por exemplo, para o BaF_2 foi observado que, os parâmetros de rede da estrutura cristalina apresentam uma dependência com o tamanho das nanopartículas, podendo estes aumentar ou diminuir. Essa dependência foi investigada utilizando amostras de BaF_2 produzidas com diferentes tempos de tratamento hidrotérmico, com o objetivo de se obter amostras com tamanhos de partícula cada vez maior para maiores tempos de hidrotermalização. Os resultados mostraram que amostras com tamanhos de partícula menor, apresentam parâmetro de rede menor e, conseqüentemente, a amostra com tamanho de partícula maior mostrou ter parâmetro de rede também maior.

O conjunto de informações obtidas a partir do refinamento Rietveld, para esse conjunto de amostras, foi usado na aplicação do formalismo de Williamson-Hall, em que foi possível determinar o fator de microdeformação ao qual as partículas estão submetidas. Os dados mostraram que a amostra de BaF_2 com menor tamanho de partícula apresenta maior grau de microdeformação em relação à amostra com maior tamanho de partícula. Esse comportamento sugeriu que a diminuição do tamanho de partícula em amostras de BaF_2 , produzidas pelo método hidrotérmico induzem à uma contração da rede cristalina caracterizada por uma deformação elástica induzida pela tensão superficial na partícula.

As amostras de KMgF_3 e LiYF_4 foram estudadas apenas para um único tempo de tratamento hidrotérmico, porém, diferentes amostras foram produzidas devido a processos de dopagem com íons terras raras. Os resultados de DRX e refinamento Rietveld mostraram que a fase cristalina desejada foi obtida tanto para as amostras não dopadas quanto para as amostras dopadas. As imagens de microscopia eletrônica revelaram que as amostras de KMgF_3 apresentam formação nanoestruturada com morfologia bem definida. Já para as amostras de LiYF_4 , observou-se tamanhos de partícula sub micrométricos e morfologias irregulares.

Análises de composição química, através da técnica de espectroscopia de emissão de fotoelétrons excitados por raios X, foram realizadas nos compostos fluoretos para investigar a presença de elementos contaminantes, visto que, estes são susceptíveis a contaminação por íons de oxigênio e hidroxilas em substituição aos íons de flúor. Os resultados mostraram que pequenas quantidades de oxigênio foram identificadas na análise dos fluoretos. Entretanto, esses não foram atribuídos a presença de oxigênio na estrutura dos fluoretos, mas sim, referentes ao substrato utilizado na deposição das amostras para análise. Energias de ligação entre íons de oxigênio e

metais não foram observadas, apenas energias de ligação carbono – oxigênio, que foram atribuídas ao substrato de carbono.

Além dos estudos através da caracterização estrutural, foi também realizado um estudo sobre as propriedades ópticas, assim como realizado para a amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$. Os espectros de emissão das amostras de BaF_2 mostraram a presença de uma banda larga de emissão em 4,1 eV, atribuída a emissão do *exciton* auto-armadilhado. Os espectros de excitação na região do ultravioleta de vácuo e visível (UVV-VIS) para as diferentes amostras de BaF_2 mostraram que a energia de formação do *exciton* apresenta um deslocamento de 0,2 eV comparando as amostras com menor e maior tamanho de partículas. Ou seja, a amostra com tamanho de partículas maior apresentou menor energia de formação do *exciton*. A energia de *gap* das nanopartículas de BaF_2 foi estimada em 10,7 eV, valor este consistente com o reportado na literatura.

Através das análises de espectroscopia UV-VIS e UVV realizadas através das varreduras em energia no intervalo de 1 a 15 eV para as amostras de LiYF_4 e KMgF_3 , foi possível determinar a energia de *gap* destes materiais. O *gap* óptico do LiYF_4 foi estimado em 11,1 eV, já para o KMgF_3 o *gap* óptico foi estimado em 12,1 eV. Adicionalmente, através dos espectros de excitação foi possível investigar a estrutura eletrônica de bandas desses materiais nas formas “puras” e dopadas. Nas amostras dopadas, os espectros de excitação revelaram a posição dos primeiros estados excitados para o Eu^{3+} , Eu^{2+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} .

Um estudo sobre a concentração de defeitos na estrutura do KMgF_3 foi realizado através das técnicas de termoluminescência (TL) e luminescência opticamente estimulada (LOE). Neste estudo, foi investigada a influência do tratamento térmico da densidade de defeitos nessa amostra. Os resultados mostraram que após um ciclo de tratamento térmico de 800 °C por 1h em forno resistivo com atmosfera aberta aumenta a densidade de defeitos. Nas medidas de TL e LOE, observou-se que a sensibilidade das amostras tratadas termicamente foram superiores. O aumento na sensibilidade foi atribuído a criação de defeitos do tipo centros de cor devido a presença de oxigênio estrutural. Esses resultados mostram que ao aquecer um composto fluoreto nanoestruturado a altas temperaturas, e sob a presença de atmosfera rica em oxigênio, ocorre um processo de difusão de íons de oxigênio na matriz cristalina, que entram por substituição nos sítios de flúor.

No desenvolvimento desta tese, muitos pontos não foram explorados completamente para um melhor entendimento dos fenômenos observados. Essas observações fazem parte agora das perspectivas para futuras pesquisas. Como por exemplo: estudos da influência do tamanho de partícula nas propriedades estruturais e ópticas podem ser realizados de forma mais abrangente. Assim como, utilizar métodos de controle de pH para redução de tamanho de partícula na amostra de $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$, a fim de observar com mais clareza a presença de emissões do Eu^{3+} presentes na superfície das partículas. Ainda nesse sentido, realizar as medidas de emissão em baixas temperaturas, fato que contribuirá com a redução do termo vibracional da rede cristalina, favorecendo uma maior eficiência no processo de decaimento das transições eletrônicas, tendo como resultado espectros mais resolvidos.

Estudos sobre o comportamento dos parâmetros de rede nas amostras de BaF_2 podem ser completados através da produção de amostras com tempos de tratamento hidrotérmico maiores, visto que, a investigação realizada neste trabalho mostrou que com o aumento do tempo de tratamento hidrotérmico e, conseqüente, aumento no tamanho das partículas, os parâmetros de rede tenderão a valores mais próximos dos observados para monocristais de BaF_2 .

Referências bibliográficas

- ADIROVITCH, E. I. La formule de Becquerel et la loi élémentaire du déclin de la luminescence des phosphores cristallins. **Journal de Physique et le Radium**, v. 17, n. 8–9, p. 705–707, 1956.
- ALHARBI, N. D.; SALAH, N.; HABIB, S. S.; ALARFAJ, E. Synthesis and characterization of nano- and microcrystalline cubes of pure and Ag-doped LiF. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 3, p. 35305, jan. 2013.
- ANDRADE, A. B. Mecanismo de Emissão Luminescente do Cintilador BaY₂F₈ Dopado com Pr³⁺, **Dissertação de Mestrado**, São Cristovão UFS, , 2012.
- ANDRADE, A. B.; VALERIO, M. E. G. Structural and optical properties of the nanopowder of the Eu³⁺ doped LiLaP₄O₁₂ produced by sol gel route. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 55–60, dez. 2014.
- ANGHELOV, B. M. Intermediate coupled wave functions of R³⁺ in LiRP₄O₁₂ (R = Pr or Tm). **Journal of Luminescence**, v. 47, n. 1–2, p. 59–64, ago. 1990.
- APAI, G.; HAMILTON, J. F.; STOHR, J.; THOMPSON, A. Extended X-Ray—Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size. **Physical Review Letters**, v. 43, n. 2, p. 165–169, 9 jul. 1979.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid state physics**. [s.l.] Saunders College, 1976.
- BALDOCHI, S. L. Síntese e crescimento de cristais de BaLiF₃ puros e dopados com Pb, **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, 1993.
- BLASSE, G.; DIRKSEN, G. J. The luminescence of broad-band emitters in LiLaP₃O₁₂ luminescence of broad-band emitters. **Phys. Stat. Sol.(b)**, v. 110, p. 487, 1982.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- BRANQUINHO, L. C.; CARRIÃO, M. S.; COSTA, A. S.; ZUFELATO, N.; SOUSA, M. H.; MIOTTO, R.; IVKOV, R.; BAKUZIS, A. F. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: Implications for cancer hyperthermia. **Scientific Reports**, v. 3, 7 out. 2013.
- CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer

- for neutron diffraction. **Nuclear Instruments**, v. 3, n. 4, p. 223–228, out. 1958.
- CELOTTA, R.; LUCATORTO, T. **Vacuum ultraviolet spectroscopy**. San Diego CA: Academic Press, 1998. v. 31
- CHAOUCHI, A.; SAIDI, M.; D'ASTORG, S.; MARINEL, S. Processing and dielectric properties of ZnTiO₃ ceramics prepared from nanopowder synthesised by sol-gel technique. **Processing and Application of Ceramics**, v. 6, n. 2, p. 83–89, 2012.
- CHEN, J.; LIN, L.; JING, F. The electronic structure of color centers in BaF₂. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 187, n. 3, p. 354–360, mar. 2002.
- CHEN, R.; KIRSH, Y. **Analysis of Thermally Stimulated Processes**. [s.l.] Pergamon Press, 1981.
- CHEN, R.; MCKEEVER, S. W. S. **Theory of thermoluminescence and related phenomena**. [s.l.] World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1997.
- CHEN, R.; PAGONIS, V. **Thermally and Optically Stimulated Luminescence: A Simulation Approach**. 1st. ed. United Kingdom: Wiley & Sons, 2011.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. 1. ed. Rutland, UK: John Wiley & Sons, 2006.
- CRAWFORD, J. H.; SLIFKIN, L. M. (EDS.). **Point Defects in Solids**. Boston, MA: Springer US, 1972.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Crystallography**. 2. ed. [s.l.] Addison-Wesley Publishing Co.: New York, 1978.
- DORENBOS, P.; SHALAPSKA, T.; STRYGANYUK, G.; GEKTIN, A.; VOLOSHINOVSKII, A. Spectroscopy and energy level location of the trivalent lanthanides in LiYP₄O₁₂. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 4, p. 633–639, abr. 2011.
- EHRMAN, S. H. Effect of Particle Size on Rate of Coalescence of Silica Nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 213, n. 1, p. 258–261, maio 1999.
- EL-OKR, M. M.; SALEM, M. A.; SALIM, M. S.; EL-OKR, R. M.; ASHOUSH, M.; TALAAT, H. M. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, n. 7, p. 920–926, abr. 2011.
- EVANS, S. Estimation of the Uncertainties Associated with XPS Peak Intensity Determination. **Surface and Interface Analysis**, v. 18, p. 323–332, 1992.

- FEDOROV, P. P.; LUGININA, A. A.; KUZNETSOV, S. V.; OSIKO, V. V. Nanofluorides. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 132, n. 12, p. 1012–1039, dez. 2011.
- FERHI, M.; HORCHANI-NAIFER, K.; FÉRID, M. Spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ and $\text{LiLa}(\text{PO}_3)_4$ powders. **Optical Materials**, v. 34, n. 1, p. 12–18, nov. 2011.
- FONSECA, P. DE T. Projeto e Construção de uma linha de luz como um monocromador de grade toroidal para o LNLS. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- GAO, P.; XIE, Y.; LI, Z. Controlling the Size of BaF_2 Nanocubes from 1000 to 10 nm. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2006, n. 16, p. 3261–3265, ago. 2006.
- GAO, W.; ZHENG, H.; HE, E.; LU, Y.; GAO, F. Luminescence investigation of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ codoped single LiYF_4 microparticle. **Journal of Luminescence**, v. 152, p. 44–48, ago. 2014.
- GAUZZI, A.; MATHIEU, H. .; JAMES, J. .; KELLETT, B. AES, XPS and SIMS characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting high T_c thin films. **Vacuum**, v. 41, n. 4–6, p. 870–874, jan. 1990.
- GEKTIN, A. V.; KRASOVITSKAYA, I. M.; SHIRAN, N. V. High-temperature thermoluminescence of KMgF_3 -based crystals. **Journal of Luminescence**, v. 72–74, p. 664–666, jun. 1997.
- GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Influence of Microwave Heating on the Growth of Gadolinium-Doped Cerium Oxide Nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 2, p. 384–386, 2008.
- GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHLIN, P.; JOY, D. C.; FIORI, C.; LIFSHIN, E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Boston, MA: **Springer US**, 1981.
- GONÇALVES, N. S.; CARVALHO, J. A.; LIMA, Z. M.; SASAKI, J. M. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening. **Materials Letters**, v. 72, p. 36–38, abr. 2012.
- GORYUNOV, A. V.; POPOV, A. I.; KHAJDUKOV, N. M.; FEDOROV, P. P. Crystal structure of lithium and yttrium complex fluorides. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 2, p. 213–220, fev. 1992.
- GUINIER, A. **X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies**.

[s.l: s.n.].

- HACHANI, S.; MOINE, B.; EL-AKRMI, A.; FÉRID, M. Energy transfers between Sm^{3+} and Eu^{3+} in YPO_4 , $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ and LaP_3O_9 phosphates. Potential quantum cutters for red emitting phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 10, p. 1774–1783, out. 2010.
- HAGENMULLER, P. Inorganic Solid Fluorides: Chemistry And Physics. [s.l.] **Elsevier**, 1985.
- HAMADA, M. M. Auger-free luminescence of the $\text{BaF}_2\text{:Sr}$, $\text{BaF}_2\text{:MgF}_2$ and CsBr:LiBr crystals under excitation of VUV photons and high-energy electrons. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 340, n. 3, p. 524–539, mar. 1994.
- HARDING, J. H.; FREEMAN, C. L.; DUFFY, D. M. Oriented crystal growth on organic monolayers. **CrystEngComm**, v. 16, n. 8, p. 1430–1438, 2014.
- HAYES, W.; YAMAGA, M.; ROBBINS, D. J.; COCKAYNE, B. Optical detection of excitation EPR in LiYF_4 . **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, n. 34, p. L1011–L1015, dez. 1980.
- HERRERO, M. A.; KREMSNER, J. M.; KAPPE, C. O. Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 73, n. 1, p. 36–47, jan. 2008.
- HUA, R.; JIA, Z.; SHI, C. Preparation of KMgF_3 and Eu-doped KMgF_3 nanocrystals in water-in-oil microemulsions. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 2, p. 249–255, fev. 2007.
- HUA, R.; JIA, Z.; XIE, D.; SHI, C. Solvothermal synthesis of the complex fluorides KMgF_3 and KZnF_3 with the Perovskite structures. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 6, p. 1189–1195, maio 2002.
- HUANG, G. Q.; CHEN, L. F.; LIU, M.; XING, D. Y. Intrinsic defects in KMgF_3 : the ab initio and the extended-ion study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, n. 26, p. 4567, 2003.
- HUANG, W.; RICHERT, R. The Physics of Heating by Time-Dependent Fields: Microwaves and Water Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 32, p. 9909–9913, ago. 2008.
- HUANG, Z.; THOMSON, P.; DI, S. Lattice contractions of a nanoparticle due to the surface tension: A model of elasticity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 4, p.

- 530–535, abr. 2007.
- J. M. LE MASSON, N.; J. J. BOS, A.; W. E. VAN EIJK, C.; FURETTA, C.; P. CHAMINADE, J. Optically and Thermally Stimulated Luminescence of $\text{KMgF}_3\text{:Ce}^{3+}$ and $\text{NaMgF}_3\text{:Ce}^{3+}$. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 100, n. 1, p. 229–234, jul. 2002.
- JONG, S. DE; HUANG, Y.; HUISMAN, R.; MASSEE, F.; THIRUPATHAIAH, S.; GORGOI, M.; SCHAEFERS, F.; FOLLATH, R.; GOEDKOOP, J. B.; GOLDEN, M. S. High-resolution, hard x-ray photoemission investigation of BaFe_2As_2 . **Physical Review B**, v. 79, n. 11, p. 115125, mar. 2009.
- JOSEPH DANIEL, D.; MADHUSOODANAN, U.; ANNALAKSHMI, O.; JOSE, M. T.; RAMASAMY, P. Thermoluminescence dosimetric characteristics on cubic fluoroperovskite single crystal ($\text{KMgF}_3\text{:Eu}^{2+}$, Ce^{3+}). **Optical Materials**, v. 45, p. 224–228, jul. 2015.
- KHORSAND ZAK, A.; ABD. MAJID, W. H.; ABRISHAMI, M. E.; YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251–256, jan. 2011.
- KIRM, M.; LUSHCHIK, A.; LUSHCHIK, C.; MAKHOV, V.; NEGODIN, E.; VIELHAUER, S.; ZIMMERER, G. VUV luminescence of BaF_2 , $\text{BaF}_2\text{:Nd}$ and BaY_2F_8 crystals under inner-shell excitation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 486, n. 1–2, p. 422–425, jun. 2002.
- KIRM, M.; LUSHCHIK, A.; LUSHCHIK, C.; NEPOMNYASHIKH, A. I.; SAVIKHIN, F. Dependence of the efficiency of various emissions on excitation density in BaF_2 crystals. **Radiation Measurements**, v. 33, n. 5, p. 515–519, out. 2001.
- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. [s.l.] Wiley, 2004.
- KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**. [s.l.] Wiley, 2011.
- KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, dez. 1992.
- KRUPA, J. C.; QUEFFELEC, M. UV and VUV optical excitations in wide band gap materials doped with rare earth ions: 4f–5d transitions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, p. 287–292, 1997.
- LE, V. H.; THUC, C. N. H.; THUC, H. H. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice

- husk by sol-gel method. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 58, 2013.
- LEGER, J. M.; HAINES, J.; ATOUF, A.; SCHULTE, O.; HULL, S. High-pressure x-ray- and neutron-diffraction studies of BaF₂: An example of a coordination number of 11 in AX₂ compounds. **Physical Review B**, v. 52, n. 18, p. 13247–13256, 1 nov. 1995.
- LEITE, R. C. DE C.; CASTRO, A. R. B. DE. **Física do estado sólido**. Campinas: Edgard Blucher, 1978.
- LEZHNINA, M. M.; KAETKER, H.; KYNAST, U. H. Synthesis and optical characterization of rare earth nanofluorides. **Optical Materials**, v. 30, n. 2, p. 264–272, out. 2007.
- MA, L.; CHEN, W.-X.; ZHENG, Y.-F.; ZHAO, J.; XU, Z. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterizations of PrF₃ hollow nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, n. 13, p. 2765–2768, maio 2007.
- MACKENZIE, J. D.; BESCHER, E. P. Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol-Gel Process. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 810–818, set. 2007.
- MAI, I.; BALZARETTI, N. M.; SCHMIDT, J. E. **Textos de apoio ao professor de física**. 18. ed. Porto Alegre: [s.n.].
- MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Santa Catarina-Brasil: [s.n.].
- MARONI, P.; PALATELLA, L.; TONCELLI, A.; TONELLI, A. Fluoride crystals: Full-size image um Ho³⁺ laser emission and energy transfer mechanisms in Er³⁺. **Journal of Crystal Growth**, v. 229, p. 497–500, 2001.
- MAŚLANKIEWICZ, P.; SZADE, J. LiYF₄ and LiYF₄:Eu Studied by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 18, n. 1, p. 9, 2011.
- MASTULI, M. S.; ANSARI, N. S.; NAWAWI, M. A.; MAHAT, A. M. Effects of Cationic Surfactant in Sol-gel Synthesis of Nano Sized Magnesium Oxide. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 93–98, 2012.
- MCKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**. 1. ed. [s.l.] Cambridge University Press, 1985.
- MENEZES, C. T. Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- MOKTAR, M. F.; KBIR-ARIGUIB, N.; TRABELSI, M. Etude du système La(P₃O₉)-LiPO₃ donnees cristallographiques sur LiLa(PO₃)₄. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 38, n. 1,

- p. 130–132, jun. 1981.
- MOREIRA, M. L. **Titanatos de Alcalinos Terrosos: A Ordem Associada à Desordem**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. [s.l.] Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- MURADYAN, L. A.; ZAVODNIK, V. E.; MAKAROVA, I. P.; ALEKSANDROV, K. S.; SIMONOV, V. I. Thermal vibrations of atoms in the structure of K Mg F₃ at 293 and 123 K. **Kristallografiya**, v. 29, p. 392–394, 1984.
- NOVAIS, S. M. V.; DOBROWOLSKA, A.; BOS, A. J. J.; DORENBOS, P.; MACEDO, Z. S. Optical characterization and the energy level scheme for NaY₂P₂O₇:Ln³⁺ (Ln=Ce, Sm, Eu, Tb, Yb). **Journal of Luminescence**, v. 148, p. 353–358, abr. 2014.
- OLIVEIRA, I. S.; JESUS, V. L. B. DE. **Introdução à física do estado sólido**. 2. ed. São Paulo: Livraria da física, 2011.
- PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. 1. ed. [s.l.] Hemus, 1985.
- PARHI, P.; KRAMER, J.; MANIVANNAN, V. Microwave initiated hydrothermal synthesis of nano-sized complex fluorides, KMF₃ (K = Zn, Mn, Co, and Fe). **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 16, p. 5540–5545, 9 ago. 2008.
- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. Boston, MA: Springer US, 2009.
- RADTKE, A. S.; BROWN, G. E. Frankdicksonite, BaF₂, a new Mineral from Nevada. **American Mineralogist**, v. 59, p. 885–888, 1974.
- REZENDE, M. V. DOS S. Produção, caracterização e modelagem computacional dos aluminatos de bário. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de Sergipe, 2011.
- RODNYI, P. A.; STRYGANYUK, G. B.; EIJK, C. W. E. VAN; VOLOSHINOVSKII, A. S. Variation of 5d level position and emission properties of BaF₂. **Physical Review B**, v. 72, n. 19, p. 195112, nov. 2005.
- RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**, v. 192, n. 1–2, p. 55–69, out. 1993.
- ROUESSAC, F.; ROUESSAC, A. **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques**. 2. ed. England: [s.n.].

- SALAH, N.; BABKAIR, S. S.; AZAM, A. Color Centers Formation in Lithium Fluoride Nanocubes Doped with Different Elements. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–7, 2013.
- SEYAMA, H.; SOMA, M. X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 1, p. 237, 1984.
- SHIRAN, N. V.; GEKTIN, A. V.; KOMAR, V. K.; KRASOVITSKA, I. M.; SHLYAHTUROV, V. V. Thermoluminescence of $\text{KMgF}_3(\text{RE})$ crystals. **Radiation Measurements**, v. 24, n. 4, p. 435–437, out. 1995.
- SINGH, V. S.; JOSHI, C. P.; MOHARIL, S. V. Wet chemical synthesis of LiBaF_3 phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 165–168, 2013.
- SOKOLOV, A. E.; BARANCHIKOV, A. E.; GIL, D. O.; IVANOV, V. K.; KOPITSA, G. P.; PETRUNIN, A. A.; FOMIN, E. V. On the size effect in nanocrystalline cerium dioxide: Is the Tsunekawa model correct? **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 8, n. 5, p. 997–1001, 9 set. 2014.
- SRIVASTAVA, A. M.; SETLUR, A. A.; COMANZO, H. A.; HANNAH, M. E.; SCHMIDT, P. A.; HAPPEK, U. Luminescence from the $\text{Pr}^{3+} 4f^1 5d^1$ and $1S^0$ states in $\text{LiLaP}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 2, p. 126–129, fev. 2009.
- STRITZINGER, J.; MCMILLEN, C. D.; KOLIS, J. W. Hydrothermal Synthesis and Single Crystal Structures of New Thorium Fluorides: $\text{A}_3\text{Ba}_2\text{Th}_3\text{F}_{19}$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). **Journal of Chemical Crystallography**, v. 42, n. 4, p. 366–371, 22 abr. 2012.
- SUN, J.; XIAN, J.; ZHANG, X.; DU, H. Hydrothermal synthesis of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ micro-/nanocrystals with multiform morphologies and upconversion properties. **Journal of Rare Earths**, v. 29, n. 1, p. 32–38, jan. 2011.
- THERMO. **Thermo Fisher Scientific XPS**.
- TJONG, S. C.; CHEN, H. Nanocrystalline materials and coatings. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 45, n. 1–2, p. 1–88, set. 2004.
- TRESSAUD, A. **Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids**. Bordeaux: Wiley, 2010.
- TULLER, H. L. **Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications**. Boston, MA: Springer US, 1997.

- VERDIER, S.; LAAK, N. VAN DER; DELALANDE, S.; METSON, J.; DALARD, F. The surface reactivity of a magnesium–aluminium alloy in acidic fluoride solutions studied by electrochemical techniques and XPS. **Applied Surface Science**, v. 235, n. 4, p. 513–524, ago. 2004.
- VICKERMAN, J. C.; GILMORE, I. S. **Surface Analysis, The Principal Techniques**. 2. ed. [s.l: s.n.].
- VISTOVSKYY, V. V.; ZHYSHKOVYCH, A. V.; CHORNODOLSKYY, Y. M.; MYAGKOTA, O. S.; GLOSKOVSKII, A.; GEKTIN, A. V.; VASIL'EV, A. N.; RODNYI, P. A.; VOLOSHINOVSKII, A. S. Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF₂ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 19, p. 194306, 2013.
- VISTOVSKYY, V. V.; ZHYSHKOVYCH, A. V.; MITINA, N. E.; ZAICHENKO, A. S.; GEKTIN, A. V.; VASIL'EV, A. N.; VOLOSHINOVSKII, A. S. Relaxation of electronic excitations in CaF₂ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 2, p. 24325, 2012.
- WAGNER, C. D. Studies of the charging of insulators in ESCA. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 18, n. 3, p. 345–349, jan. 1980.
- WALTON, R. I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 31, n. 4, p. 230–238, 27 jun. 2002.
- WANG, W.-N.; WIDIYASTUTI, W.; OGI, T.; LENGGORO, I. W.; OKUYAMA, K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 7, p. 1723–1730, abr. 2007.
- WANG, W.; LIU, X.; ZHANG, J.; JI, Y.; JIANG, N.; MA, B.; WANG, X.; LIU, L. A facile way to synthesis KMgF₃ and its luminescent property with Eu doping. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 33, p. 165–169, jul. 2013.
- WANG, X.; ZHUANG, J.; PENG, Q.; LI, Y. Hydrothermal Synthesis of Rare-Earth Fluoride Nanocrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 17, p. 6661–6665, ago. 2006.
- WEST, A. R. **Solid State Chemistry and its Applications**. 2. ed. [s.l: s.n.].
- WILL, D. G. **Powder Diffraction**. 1. ed. [s.l.] Springer Berlin, 2006.
- WILLIAMSON, G. .; HALL, W. . X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, jan. 1953.
- YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S. **Optically stimulated luminescence: fundamentals**

- and applications**. 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.
- YUKIHARA, E. G.; MCKEEVER, S. W. S.; AKSELROD, M. S. State of art: Optically stimulated luminescence dosimetry – Frontiers of future research. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 15–24, dez. 2014.
- ZHA, J.; ROGGENDORF, H. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by C. J. Brinker and G. W. Scherer, Academic Press, Boston 1990, xiv, 908 pp., bound?ISBN 0-12-134970-5. **Advanced Materials**, v. 3, n. 10, p. 522–522, out. 1991.
- ZHANG, X.; WANG, M.; DING, J.; DENG, J.; RAN, C.; YANG, Z. The synthesis and mechanism exploration of europium-doped LiYF₄ micro-octahedron phosphors with multilevel interiors. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 14, p. 5453, 2014.
- ZHU, G.; XIE, M.; YANG, Q.; LIU, Y. Hydrothermal synthesis and spectral properties of Ce³⁺ and Eu²⁺ ions doped KMgF₃ phosphor. **Optics & Laser Technology**, v. 81, p. 162–167, jul. 2016.
- ZHU, J.; CHENG, W.-D.; ZHANG, H.; WANG, Y.-D. Two potassium rare-earth polyphosphates KLn(PO₃)₄ (Ln=Ce, Eu): Structural, optical, and electronic properties. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 11, p. 1326–1331, nov. 2009.